

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 2 月 10 日 (10.02.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/013399 A1

(51) 国際特許分類⁷: **H01M 8/02**, 8/10, C08J
5/22, C08L 71/10, C08G 65/40, 65/48

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/010807

(22) 国際出願日: 2004 年 7 月 29 日 (29.07.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-204725 2003 年 7 月 31 日 (31.07.2003) JP
特願2004-039238 2004 年 2 月 17 日 (17.02.2004) JP
特願2004-050749 2004 年 2 月 26 日 (26.02.2004) JP
特願2004-050750 2004 年 2 月 26 日 (26.02.2004) JP
特願2004-050751 2004 年 2 月 26 日 (26.02.2004) JP
特願2004-053385 2004 年 2 月 27 日 (27.02.2004) JP
特願2004-053386 2004 年 2 月 27 日 (27.02.2004) JP
特願2004-053388 2004 年 2 月 27 日 (27.02.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山下 全広 (YAMASHITA, Masahiro) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 坂口 佳充 (SAKAGUCHI, Yoshimitsu) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 高瀬 敏 (TAKASE, Satoshi) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市

堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 北村 幸太 (KITAMURA, Kota) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP).

(74) 代理人: 深見 久郎, 外 (FUKAMI, Hisao et al.); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町 2 丁目 1 番 2 9 号 三井住友銀行南森町ビル 深見特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

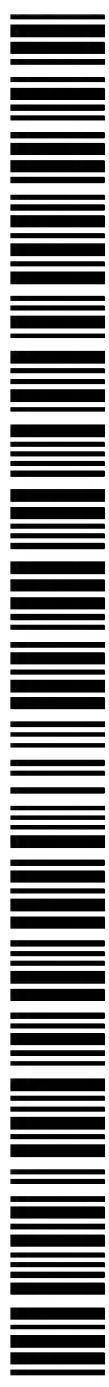
2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ELECTROLYTE MEMBRANE-ELECTRODE ASSEMBLY, FUEL CELL USING SAME, AND METHOD FOR PRODUCING ELECTROLYTE MEMBRANE-ELECTRODE ASSEMBLY

(54) 発明の名称: 電解質膜・電極構造体およびそれを用いた燃料電池、電解質膜・電極構造体の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is an electrolyte membrane-electrode assembly wherein a hydrocarbon-based solid polymer electrolyte membrane is sandwiched between a pair of electrodes. In this electrolyte membrane-electrode assembly, the glass transition temperature of the electrolyte membrane in a dry state is not less than 160°C and the maximum moisture content of the electrolyte membrane is 10-120%. By using such a hydrocarbon-based solid polymer electrolyte membrane, there can be obtained an electrolyte membrane-electrode assembly which is excellent in reliability and durability. Also disclosed are a fuel cell using such an electrolyte membrane-electrode assembly and a method for producing such an electrolyte membrane-electrode assembly.

(57) 要約: 炭化水素系固体高分子電解質膜を一对の電極で挟んでなる電解質膜・電極構造体において、電解質膜の乾燥状態におけるガラス転移温度が 160°C 以上であり、かつ、電解質膜の最大含水率が 10% から 120% の範囲である電解質膜・電極構造体により、炭化水素系固体高分子電解質膜を用い、信頼性・耐久性に優れた電解質膜・電極構造体、およびそれを用いた燃料電池、ならびに当該電解質膜・電極構造体の製造方法を提供することができる。



WO 2005/013399 A1

明 細 書

電解質膜・電極構造体およびそれを用いた燃料電池、電解質膜・電極構造体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、炭化水素系固体高分子電解質膜の両側に一对の電極を挟んでなる電解質膜・電極構造体、およびそれを用いた燃料電池、電解質膜・電極構造体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、エネルギー効率や環境性に優れた新しい発電技術が注目を集めている。中でも固体高分子電解質膜を使用した固体高分子型燃料電池はエネルギー密度が高く、また、他の方式の燃料電池に比べて運転温度が低いため起動、停止が容易であるなどの特徴を有し、電気自動車や分散発電等の電源装置としての開発が進んでいる。固体高分子型燃料電池の中でも、燃料としてメタノールを直接供給するダイレクトメタノール型燃料電池は、特に小型化が可能であるためパーソナルコンピュータや携帯機器の電源などの用途に向けた開発が進んでいる。

[0003] 固体高分子型燃料電池における電解質膜には、通常、プロトン伝導性のイオン交換樹脂を含む膜が使用される。電解質膜にはプロトン伝導性以外にも、燃料の水素などの透過を防ぐ燃料透過抑止性や機械的強度などの特性が必要である。このような電解質膜としては、例えば米国デュポン社製ナフィオン(登録商標)に代表されるようなスルホン酸基を導入したパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー膜が知られている。

[0004] 燃料電池の基本素子である電解質膜・電極構造体は、パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー膜の両側に一对の電極、すなわち負極触媒層膜および正極触媒層膜がそれぞれ接合した状態で構成されている。負極触媒層膜および正極触媒層膜は、いずれも触媒である、たとえば白金微粒子を表面に分散させたカーボン粉末とプロトン伝導性を有するパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーを混合させて作製した層からなる。

- [0005] ここで一般的な電解質膜・電極構造体の作製方法としては、フィルム状の基材の上に、白金を担持させたカーボンや、白金とルテニウムの合金を担持させたカーボンとパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーの均一な混合層を形成させたものを作製し、これをパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー電解質膜の上に熱転写することにより作製する方法が挙げられる。
- [0006] かかる電解質膜・電極構造体の作製の際には、温度・圧力・時間をコントロールすることで、デバイス性能に悪影響のない好条件で、触媒層と固体高分子電解質膜とを接合している。具体的には、パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー膜のガラス転移温度付近(たとえば、ナフィオン(登録商標)の場合130〜140℃)で4〜10MPaの圧力下、1〜5分間プレスすることによって良好な電解質膜・電極構造体を形成することが可能である。
- [0007] このような電解質膜・電極構造体における電解質膜、すなわちパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー膜は、ポリマー中に含まれるスルホン酸基の酸性度が高いため、比較的少ないスルホン酸基量で良好な電池性能を引き出せること、また、フッ素が化学的安定性をもたらすことの原因から、最も広く用いられている。しかしながらモノマーのコストが高いこと、ポリマー合成にかかる制御が困難であること、さらには設備に使用される材料が制限されることにより、非常に高価となるため、普及への障害となる。また燃料として液体燃料、たとえばメタノールを用いるダイレクトメタノール型燃料電池に応用する場合には、フッ素とメタノールの親和性が強いために、メタノール透過性が高く、性能を引き出せないという欠点を持つ。したがって、より安価でメタノール透過性の低い、炭化水素系固体高分子電解質膜を作製しようとする動きが活発化している。
- [0008] 非フッ素系芳香族環含有ポリマーにスルホン酸基を導入した炭化水素系の高分子電解質膜が種々検討されている。ポリマー骨格としては、耐熱性や化学的安定性を考慮すると、芳香族ポリアリーレンエーテルケトン類や芳香族ポリアリーレンエーテルスルホン類などの、芳香族ポリアリーレンエーテル化合物を有望な構造としてとらえることができ、ポリアリールエーテルスルホンをスルホン化したもの(たとえば、非特許文献1を参照。)、ポリエーテルエーテルケトンをスルホン化したもの(たとえば、特許文

献1を参照。)、スルホン化ポリスチレン等が報告されている。また、電子吸引性芳香族環上にスルホン酸基を導入したモノマーを用いて重合することで、より熱的に安定性の高いスルホン化ポリアリールエーテルスルホン系化合物が報告されている(たとえば、特許文献2を参照。)

しかしながらこうした耐熱性や化学的安定性を高めた芳香族系の炭化水素系ポリマーにおいては、前述したパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー膜で一般的に行われているガラス転移温度付近の温度で電極と熱接着するという手法は困難となる。たとえば、スルホン化ポリエーテルエーテルケトンの場合、ガラス転移温度は、導入するスルホン酸基量によることになるが、パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー膜よりも大幅に高い(非特許文献2を参照。)。このような、スルホン酸基等の酸性官能基が導入された炭化水素系ポリマーにおいては、ガラス転移温度が高いことから、耐熱性は改善される反面、電解質膜の接着性が低いために、良好な電解質膜・電極構造体を作製するのが困難である。また、より温度を上げて接合させた場合、ポリマーの劣化が促進されるため、電解質膜・電極構造体とした時の耐久性が低下する。一方、炭化水素系ポリマーに導入するスルホン酸基量を増やした場合、ガラス転移温度は低下されるが、それでも十分ではなく、さらにガラス転移温度自身の影響に加えて、ポリマーが電極と接合する際にひずみが発生しやすく変形するので、良好な電解質膜・電極構造体の作製はさらに困難化する。さらには、本質的に炭化水素ポリマーは、フッ素系ポリマーに比較して化学的安定性に劣るものであることから、電極との接合に伴う条件を厳しくすると、膜特性の劣化が進行し、燃料電池としたときの信頼性・耐久性が低下する。

特許文献1:特開平6-93114号公報

特許文献2:米国特許出願公開第2002/0091225号明細書(第1-2頁)

特許文献3:特許第2884189号明細書

特許文献4:特開2003-217343号公報

特許文献5:特開2003-217342号公報

非特許文献1:ノルテ(R. Nolte)他3名著、「ジャーナル・オブ・メンブラン・サイエンス(Journal of Membrane Science)」、(オランダ)、1993年、83巻、p. 211-220

非特許文献2:ザイジ(S. M. J. Zaidi)他4名著、「ジャーナル・オブ・メンブラン・サイエンス(Journal of Membrane Science)」、(オランダ)、2000年、173巻、p. 17-34

非特許文献3:コバヤシ(T. Kobayashi)他3名著、「ソリッド・ステート・イオニクス(Solid State Ionics)」、(米国)、1998年、106巻、p. 219

非特許文献4:リー(J. Lee)他1名著、「ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス・ポリマー・ケミストリー・エディション(J. Polym. Sci. , Polym. Chem)」、(米国)、1984年、22巻、p. 295

非特許文献5:ジョンソン(B. C. Johnson)他6名著、「ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス・ポリマー・ケミストリー・エディション(J. Polym. Sci. , Polym. Chem)」、(米国)、1984年、22巻、p. 721

非特許文献6:オガワ(T. Ogawa)他1名著、「ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス・ポリマー・ケミストリー・エディション(J. Polym. Sci. , Polym. Chem)」、(米国)、1985年、23巻、p. 1231

非特許文献7:ピボバー(B. S. Pivovar)他5名著、「アイケ・フュエル・セル・テクノロジー(AIChE Fuel Cell Technology:Oppotunities and Challenges)」、(米国)、2002年、p. 535

非特許文献8:ヒクナー(M. Hickner)他1名著、「ザ・エレクトロケミカル・ソサエティ(The Electrochemical Society 203rd Meeting-Paris, Abs)」、(米国)、2003年、No. 1169

非特許文献9:メカム(J. Mecham)他4名著、「エーシーエス・ポリマー・プレプリント(ACS Polymer Preprints)」、米国、2000年、41(2)巻、p. 1388-1389

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明は、このような事情によりなされたものであり、その目的とするところは、炭化水素系固体高分子電解質膜を用い、信頼性・耐久性に優れた電解質膜・電極構造体、およびそれを用いた燃料電池、ならびに当該電解質膜・電極構造体の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明の電解質膜・電極構造体は、炭化水素系固体高分子電解質膜を一对の電極で挟んでなる電解質膜・電極構造体において、電解質膜の乾燥状態におけるガラス転移温度が160℃以上であり、かつ、電解質膜の最大含水率が10%から120%の範囲であることを特徴とする。

[0011] ここにおいて一对の電極は、その周縁部がシール部材で形成されていることが好ましい。

[0012] 本発明においては、イオン交換容量(IEC)が1.0～3.0meq/gの範囲にある炭化水素系イオン交換膜であって、80℃、相対湿度95%の雰囲気下で測定した導電率が0.01S/cm以上を示し、80℃における吸水率(W80℃)と、25℃における吸水率(W25℃)と、イオン交換容量(IEC)とが、下記式(1)で表される式を満たす電解質膜を用いたものであることが好ましい。

[0013] $(W80^{\circ}\text{C}/W25^{\circ}\text{C}) \leq (\text{IEC}) + 0.05$ (式(1))

W80℃:80℃における吸水率(重量%)

W25℃:25℃における吸水率(重量%)

IEC:イオン交換容量(meq/g)

また、本発明の電解質膜・電極構造体は、スルホン酸基含有量(ポリマー構造に基づくイオン交換量)が2.0meq/g以上の炭化水素系固体高分子であり、80℃、相対湿度95%の雰囲気下でのスルホン酸基あたりの水分子数としての吸湿率(λ)が、(スルホン酸基含有量)×6-2の関係式よりも小さい値を示すスルホン酸基含有炭化水素系固体高分子化合物を含有する電解質膜を用いたことが好ましい。ここでのポリマー構造に基づくイオン交換容量は、重合時のモノマー仕込み、NMRなどによる化学構造分析などから求められるが、これらが適用できない場合は滴定によるイオン交換容量で代用できる。

[0014] 本発明の電解質膜・電極構造体は、イオン交換容量が1.0～3.0meq/gの範囲にある炭化水素系イオン交換膜であって、80℃、相対湿度95%の雰囲気下で測定した導電率が0.01S/cm以上を示し、80℃における吸水率(W80℃)と、イオン交換容量とが下記式(2)で表される式を満たす電解質膜を用いたことがさらに好ましい

。

[0015] $W80^{\circ}\text{C} < 4.0 \times (\text{IEC})^{5.1}$ (式(2))

$W80^{\circ}\text{C}$: 80°C における吸水率(重量%)

IEC: イオン交換容量(meq/g)

また本発明の電解質膜・電極構造体は、イオン交換容量が $1.0 \sim 3.0 \text{ meq/g}$ の範囲にある炭化水素系イオン交換膜であって、 80°C 、相対湿度95%の雰囲気下で測定した導電率が 0.01 S/cm 以上を示し、 80°C における吸水率($W80^{\circ}\text{C}$)と、 25°C における吸水率($W25^{\circ}\text{C}$)と、イオン交換容量とが、下記式(3)で表される式を満たす電解質膜を用いたことが好ましい。

[0016] $(W80^{\circ}\text{C}/W25^{\circ}\text{C}) \leq 1.27 \times (\text{IEC}) - 0.78$ (式(3))

$W80^{\circ}\text{C}$: 80°C における吸水率(重量%)

$W25^{\circ}\text{C}$: 25°C における吸水率(重量%)

IEC: イオン交換容量(meq/g)

本発明の電解質膜・電極構造体においては、イオン交換容量が $1.0 \sim 3.0 \text{ meq/g}$ の範囲にある炭化水素系イオン交換膜であって、 80°C 、相対湿度95%の雰囲気下で測定した導電率が 0.01 S/cm 以上を示し、 25°C 、相対湿度65%における体積($V1$)と、 25°C の水に浸漬したときの体積($V2$)と、イオン交換容量とが、下記式(4)で表される式を満たす電解質膜を用いたものであることも好ましい。

[0017] $(V2/V1) \leq 1.05 \times (\text{IEC}) - 0.38$ 式(4)

$V1$: 25°C 、相対湿度65%における体積(cm^3)

$V2$: 25°C 水中における体積(cm^3)

IEC: イオン交換容量(meq/g)

本発明の電解質膜・電極構造体はまた、イオン交換容量が $1.0 \sim 3.0 \text{ meq/g}$ の範囲にある炭化水素系イオン交換膜であって、 80°C 、相対湿度95%の雰囲気下で測定した導電率が 0.01 S/cm 以上を示し、 25°C の水中で測定した引張破断強度(DT)と、イオン交換容量とが、下記式(5)で表される式を満たす電解質膜を用いたものであることが好ましい。

[0018] $DT \geq 135 - 55 \times (\text{IEC})$ 式(5)

DT:引張破断強度(MPa)

IEC:イオン交換容量(meq/g)

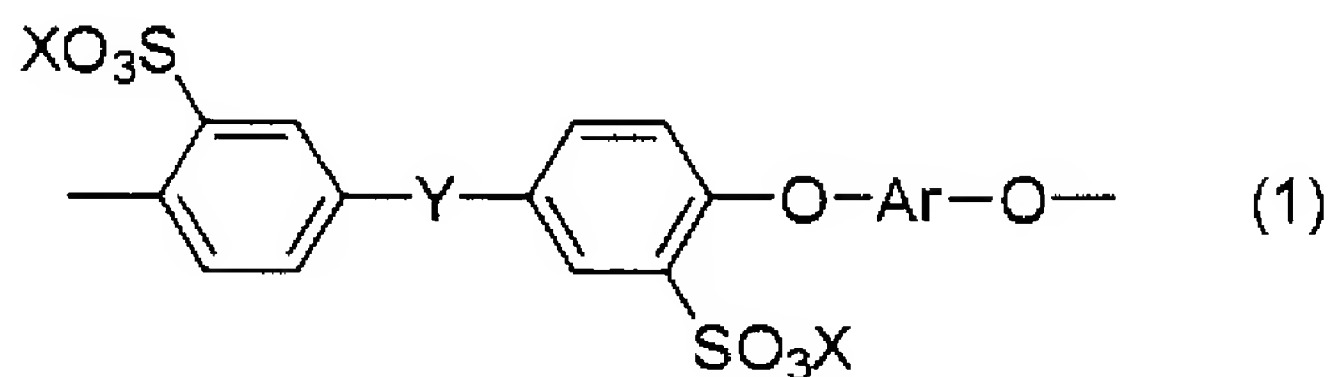
本発明の電解質膜・電極構造体においては、また、実質的に単一化合物から構成される炭化水素系イオン交換膜であって、20℃、相対湿度65%の雰囲気下での引張強度が40MPa以上であるとともに、25℃の水中で測定した引張強度が30MPa以上である電解質膜を用いたものも好ましい。

[0019] また、実質的に単一化合物から構成される炭化水素系イオン交換膜であって、20℃、相対湿度65%の雰囲気下での引張強度が40MPa以上であるとともに、25℃の水中で測定した引張伸度と20℃、相対湿度65%の雰囲気下で測定した引張伸度の差が150%以下の値である電解質膜を用いたものも好ましい。

[0020] さらに、本発明の電解質膜・電極構造体は、液体燃料を使用する燃料電池用の非パーフルオロカーボンスルホン酸系の炭化水素系イオン交換膜であって、該イオン交換膜を80℃の5mol/lメタノール水溶液に20時間浸漬した前後で測定したメタノール透過係数の差が20%以下である電解質膜を用いたものであることが好ましい。さらに、80℃以上の溶媒に含浸する処理を施した電解質膜を用いたものが好ましい。

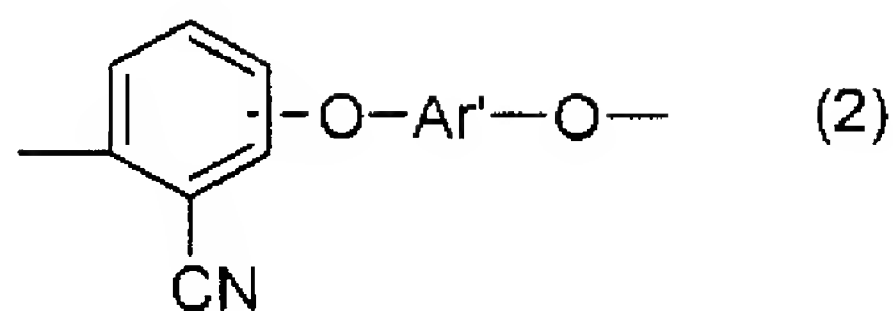
[0021] 上述した本発明の電解質膜・電極構造体における電解質膜を形成する有機高分子として、一般式(1)で表される構成成分および一般式(2)で表される構成成分を含むポリアリーレンエーテル系化合物を用いるのが好ましい。

[0022] [化1]



[0023] (一般式(1)中、Arは2価の芳香族基、Yはスルホン基またはケトン基、XはHまたは1価のカチオン基を示す。)

[0024] [化2]



[0025] (一般式(2)中、Ar'は2価の芳香族基を示す。)

また本発明においては、上述した電解質膜・電極構造体を用いた燃料電池をも提供する。

[0026] さらに本発明は、炭化水素系固体高分子電解質膜と一对の電極を接合して電解質膜・電極構造体を製造する方法であって、炭化水素系固体高分子電解質膜中に含まれる水分量が、前記炭化水素系固体高分子電解質の最大含水量の10～70%の範囲にある状態で前記電極とホットプレスによって接合することを特徴とする、電解質膜・電極構造体の製造方法をも提供する。

[0027] 本発明の電解質膜・電極構造体の製造方法は、炭化水素系固体高分子電解質膜を、湿度および／または温度が管理された雰囲気中に保持することによって炭化水素系固体高分子電解質膜に水分を付与することが好ましい。

発明の効果

[0028] 本発明の電解質膜・電極構造体により、信頼性・耐久性に優れた炭化水素系電解質膜を用いた燃料電池を提供できる。

発明を実施するための最良の形態

[0029] 以下、本発明について詳細に説明する。

[0030] 従来のパーフルオロスルホン酸系固体高分子電解質膜よりも優れた熱的安定性を有する電解質膜の候補として、高いガラス転移温度を有する炭化水素系固体高分子(炭化水素系ポリマー)電解質膜の研究が行われており、同時にそのような炭化水素系ポリマー電解質膜を使用した電解質膜・電極構造体の研究がなされている。ここでいう炭化水素系ポリマー電解質としては、耐熱性や化学的安定性を考慮すると、たとえば芳香族ポリアリーレンエーテル化合物を有望と考えることができる。ここで耐熱性を向上させるという意味では、高温におけるポリマーの変形を抑止させるためにはより

高いガラス転移温度を有するポリマーが好ましいという観点から、ポリマーが乾燥状態において160℃以上のガラス転移温度を有していることが必要であり、好ましくは200℃以上である。なお、ポリマーの溶解性や接着性などの電解質膜としての加工性への影響を考えると、本発明に用いる電解質膜のガラス転移温度は400℃以下であるのが好ましく、350℃以下であるのがより好ましい(ただし、分解温度がこれらの温度より低い場合は、分解温度までにガラス転移点が認められなくても構わない。)。ここで、ガラス転移温度は、幅5mmの短冊状の試料をユービーエム社製の動的粘弾性測定装置(型式名:Rheogel-E4000)にチャック間距離14mmとなるようにセットし、乾燥窒素気流下で試料を4時間乾燥させた後、引張りモードで周波数10Hz、歪み0.7%、窒素気流中、測定温度範囲25〜200℃、昇温速度2℃/分、2℃毎の測定ステップで測定した際に得られたターンデルタのピーク温度値を指す。

[0031] また、燃料電池を良好に動かすためには、電解質膜中をプロトンが移動しやすい電解質膜である方が好ましい。プロトンは、電解質膜中に存在する酸性官能基を利用して、ホッピングや水と水和した形で移動することから、本発明の電解質膜・電極構造体においては、酸性官能基量を増やした電解質膜を好適に利用できる。詳細は後述するが、たとえば酸性官能基がスルホン酸基である場合、電解質膜中のスルホン酸基含有量が0.3〜3.5meq/gの範囲にあることが好ましく、1.0〜3.0meq/gの範囲にあることがより好ましい。スルホン酸基含有量が0.3meq/gよりも少ない場合には、イオン伝導膜として使用したときに十分なイオン伝導性を示さない傾向があり、スルホン酸基含有量が3.5meq/gよりも大きい場合にはイオン伝導膜を高温高湿条件においた場合に膜膨潤が大きくなりすぎて使用に適さなくなる傾向がある。なお、このスルホン酸基含有量は、たとえば、窒素雰囲気下で一晩乾燥した電解質膜の質量をはかり、水酸化ナトリウム水溶液と攪拌した後、塩酸水溶液による逆滴定でイオン交換容量(IEC)を求めることによって、測定できる。

[0032] このような電解質膜においては、酸性官能基が水を保持するため、電解質膜が保水性を示す。プロトンが移動する際には水が有効に作用するため、前述の酸性官能基と並べて水を保持する特性は重要な性質である。本発明の電解質膜・電極構造体においては、最大含水量が10%〜120%の範囲(好ましくは、20%〜45%および7

0%～110%の範囲)の電解質膜を用いる。最大含水量が10%よりも少ない場合は、電解質膜として使用した場合に十分な水分量の保持ができていないため、イオン伝導性を示さない不具合があり、また、最大含水量が120%よりも大きい場合には、膜の膨潤が大きくなり過ぎて使用に適さなくなる。好ましい範囲においては、特に本発明の製造法を用いたときに性能、耐久性が特に優れた電解質膜・電極構造体を得ることができる。

[0033] ここで、「最大含水量」は、電解質膜・電極構造体を作製する際に、電解質膜の、電解質膜の重量に対して保持可能な水の量を指す。最大含水量(W_m)は、たとえば、まず乾燥重量(W_d)測定後のサンプルを、25℃の超純水中に8時間、時々攪拌しながら浸漬させた後取り出し、膜表面に付着する水滴をキムワイプでふき取った後すぐに測定した重量(W_w)から、膜の最大含水率は、下記式(6)により算出することができる。

[0034]
$$W_m = (W_w - W_d) / W_d \times 100(\%) \quad (\text{式(6)})$$

なお、乾燥重量(W_d)は、5cm×5cmの大きさの電解質膜を50℃の真空乾燥機中で6時間真空乾燥した後、デシケータ中で室温にまで冷却し、その後直ちに測定した重量を指す。

[0035] しかしながら、このようなガラス転移温度が160℃以上の炭化水素系電解質膜を用いて本発明の電解質膜・電極構造体を作製することを考えた場合、電解質膜の耐熱性が高い反面、従来から行われているガラス転移温度近傍でホットプレスすることにより良好な接合体(電解質膜・電極構造体)を形成することが困難である虞があり、単純に熱で接合した場合には、燃料電池とした際の耐久性が低い傾向にある。その傾向は特に、最大含水量が10～45%の範囲と70～120%の範囲の電解質膜を使用する際に顕著となる。すなわち、最大含水量が10～45%の範囲にある電解質膜においては、電解質膜が硬く、電極を寄せ付けない傾向にあり、一部接合できた場合でも、時間が経つと電極が剥がれる虞があり、無理に、より高温で接着した場合には、膜の変色や膜が脆くなるといった劣化が観察され、耐久性の低い電解質膜・電極構造体となる傾向にある。一方、最大含水量が50～65%の範囲にある電解質膜においては、酸性官能基が存在する影響により、若干電極との接着性が緩和される傾

向にあり、温度を幾分上げる必要があり、また耐久性が少し低下する虞はあるものの比較的良好な電解質膜・電極構造体を作製可能である。さらに、最大含水量が70～120%の範囲にある電解質膜においては、酸性官能基がより多く存在すること、また水分を保持可能な空間が多いことが災いして、電解質膜の変形が発生するため、電解質膜が電極をはじき、電極を単純にホットプレスにより接合することはできない。

[0036] このような事情により、本発明は、電解質膜・電極構造体の好適な製造方法(電解質膜と一对の電極との接合方法)をも提供する。すなわち、本発明の電解質膜・電極構造体の製造方法は、炭化水素系固体高分子電解質膜と一对の電極を接合する方法であって、炭化水素系固体高分子電解質膜中に含まれる水分量が、前記炭化水素系固体高分子電解質膜の最大含水量の10～70%の範囲にある状態で前記電極とホットプレスによって接合することを特徴とする。かかる本発明の製造方法において、電解質膜中に含まれる水分量は、最大含水量の10～50%の範囲であるのが好ましい。上述のように芳香族炭化水素系固体高分子電解質膜においては、ガラス転移温度が高いために、膜が乾燥状態にあると、ホットプレスにより電極との接合体を形成することが困難であり、ホットプレスしても電極が接合しない場合が多く、また接合後に電極が剥がれるといった現象が現れる。そこで、この問題を解決するために、膜中に微量の水分を添加し、ポリマーの分子運動を活発化させることによって、ホットプレス時の接合性を改善させることで、より信頼性・耐久性に優れた電解質膜・電極構造体を製造することができる。詳細は後述するが、本発明における電解質膜・電極構造体の作製方法である固体高分子電解質膜に特定の水分を含ませる手法、その中でも湿度と温度を制御した雰囲気中に固体高分子電解質膜を保持する手法は、特に接合体の形成が困難な最大含水量が10～45%の範囲と70～120%の範囲の電解質膜においての接合改善効果が著しく、優れた性能、耐久性を示す電解質膜・電極構造体を与えることができる。

[0037] ここで電解質膜中に存在する水分量が最大含水量の10%未満である場合は、ポリマーの分子運動が十分に活発化されていないため、接合状態が不十分であり、また電解質膜に添加した水分の気化により電解質膜の収縮が発生する際に、電解質膜と電極の接合部に発生する歪みが発生するので、ホットプレスにより電極が形成され

ない場合が多く、またホットプレス直後はうまく電解質膜・電極構造体を形成できているようにみえても、この場合も時間が経過すると電解質膜から電極が剥離する現象が発生する。一方、最大含水量の70%以上の水分を電解質膜に付与した状態からホットプレスを行うと、電解質膜が水でかなり膨潤した状態からの接合となるので、電解質膜が膨らんだ状態で電極と接合されるため、電解質膜に対する負荷が大きく、燃料電池としての時の耐久性が低下するとともに、ガスリークが発生しやすい電解質膜・電極構造体となってしまう。ここで、本発明の製造方法によれば、電解質膜中に存在する水分量が最大含水量の50〜70%の範囲にある場合も特性的には良好な電解質膜・電極構造体を作製可能である。しかしながら部分的に電解質膜の変形が発生するため、幾分品位に優れない電解質膜・電極構造体となる可能性がある。なお、単純にホットプレス時の温度や圧力を上昇させることにより接合する手法で作製した電解質膜・電極構造体と比較すると、本発明による水分を含浸させた後ホットプレスする手法により作製した電解質膜・電極構造体は、性能・耐久性ともに優れている。

[0038] また燃料電池では、フィルム上の基板上に、白金微粒子または白金-ルテニウム微粒子を担持した炭素粒子とイオン交換ポリマーからなる触媒層を均一な膜厚で形成した触媒層シートを、電解質膜と重ね合わせた後、熱転写するため、触媒層と多少の取り扱いでも剥がれないようにある程度の付着力を持たせつつ、一方、電解質膜へは触媒層のみを移動させなければならない。この際には、触媒層とフィルム上基板材とのバランスを制御することが困難である。特に単純に温度を上昇させて電解質膜・電極構造体を作製すると、触媒層シートのフィルムと触媒層の接着力が強くなるため、フィルムをはがす際に、フィルム面に一部の触媒層が残った状態ではがされるという問題も発生し、均質な電解質膜・電極構造体を作製できない。このため、熱転写時の温度としては150℃以下が好ましく、より好ましくは140℃以下である。

[0039] また本発明の電解質膜・電極構造体は、その一対の電極の周縁部が、シール部材で形成されていることが好ましい。電極の周縁部がシール部材で形成されていることにより、本質的に安定性の低い炭化水素系電解質膜の耐久性を高めることができる。すなわち、電極の周縁部においては、電解質膜が露出していることから、電解質膜を通したガスまたは液透過による燃料のクロスオーバーが発生しやすく、たとえば水

素／空気型の燃料電池において、カソード反応ガスである酸素ガスが電極周縁部に存在する炭化水素系固体高分子電解質膜を通してアノードに流れこむと、過酸化水素が発生し、電解質膜の劣化を促進する。このような燃料電池における副反応に対する耐性は、炭化水素系ポリマーを用いた電解質膜の場合、フッ素系ポリマーを用いた電解質膜に比して低い。したがって、上述した炭化水素系ポリマーを用いた電解質膜を用いた本発明の電解質膜・電極構造体においては、シール部材で電極周縁部を被覆することにより、信頼性・耐久性のより向上された燃料電池を実現できる電解質膜・電極構造体を提供できる。

[0040] シール部材の材質(シール剤)としては特に限定されるものではなく、接着剤のように、電解質膜・電極構造体に塗布後、硬化させて効果を発揮するものは好適に使用可能であり、また固体状態のシール剤であり、反応ガスが電極の周縁部に到達しにくくなるようガス流路を妨げるようにシール可能なものであってもよい。

[0041] また本発明の電解質膜・電極構造体、燃料電池、ならびに電解質膜・電極構造体の製造方法に用いられる電解質膜は、80℃、相対湿度95%の雰囲気下での導電率(イオン伝導率)が0.001S/cm以上であるのが好ましく、0.01S/cmであるのがより好ましく、0.05S/cm以上であるのが特に好ましい。上記導電率が0.001S/cm以上である場合には、その電解質膜を用いた燃料電池において良好な出力が得られる傾向にあるためである。逆に導電率が0.001S/cm未満である場合には、燃料電池の出力低下が起こる傾向にある。また、上記導電率は、あまり高くなり過ぎると燃料のクロスオーバー増加を誘起する傾向があるので、0.6S/cm以下であるのが好ましい。

[0042] なお、80℃、相対湿度95%の雰囲気下での導電率は、自作測定用プローブ(ポリテトラフルオロエチレン製)上で短冊状膜試料の表面に白金線(直径:0.2mm)を押し当て、80℃95%RHの恒温・恒湿オーブン(株式会社ナガノ科学機械製作所、LH-20-01)中に試料を保持し、白金線間のインピーダンスをSOLARTRON社1250 FREQUENCY RESPONSE ANALYSERにより測定し、極間距離を変化させて測定し、極間距離とC-Cプロットから見積もられる抵抗測定値をプロットした勾配から、以下の式(7)により膜と白金線間の接触抵抗をキャンセルして算出された値を指

す。

[0043] 導電率[S/cm]

$$= 1 / \text{膜幅[cm]} \times \text{膜厚[cm]} \times \text{抵抗極間勾配}[\Omega/\text{cm}] \quad \text{式(7)}$$

本発明の電解質膜・電極構造体、燃料電池、ならびに電解質膜・電極構造体の製造方法においては、上述したガラス転移温度および最大含水率の規定を満たす電解質膜を用いるならば、特に制限されるものではないが、さらに、イオン交換容量(IEC)が1.0～3.0meq/gの範囲にある炭化水素系イオン交換膜であって、80℃、相対湿度95%の雰囲気下で測定した導電率が0.01S/cm以上を示し、80℃における吸水率(W80℃)と、25℃における吸水率(W25℃)と、イオン交換容量(IEC)とが、下記式(1)で表される式を満たす電解質膜を用いることが、好ましい(以下、かかる態様の電解質膜を、本発明における「第1の態様の電解質膜」と呼称する)。

[0044] $(W80^\circ\text{C}/W25^\circ\text{C}) \leq (\text{IEC}) + 0.05 \quad \text{(式(1))}$

W80℃:80℃における吸水率(重量%)

W25℃:25℃における吸水率(重量%)

IEC:イオン交換容量(meq/g)

本発明における電解質膜は、IECが、1.0～3.0meq/gであるのが好ましく、1.5～2.8meq/gであるのがより好ましく、1.8～2.7meq/gであるのが特に好ましい。IECが1meq/g未満であると、膜抵抗値が大きくなり燃料電池とした場合に十分な出力を得ることが困難となる傾向にある。また、IECが3meq/gより大きいと、膜の膨潤が大きくなり過ぎて好ましくない。IECは、たとえば、窒素雰囲気下で一晩乾燥した試料の質量をはかり、水酸化ナトリウム水溶液と攪拌処理した後、塩酸水溶液による逆滴定することにより測定することができる。

[0045] また、上記式(1)を満たさない、すなわち(W80℃/W25℃)の値が(IEC)+0.05の値よりも大きい電解質膜を用いた電解質膜・電極構造体では、膜の膨潤性が大きくなるとともに燃料のクロスオーバーも大きくなってしまうという傾向にある。

[0046] なお、W80℃は、以下のようにして測定された値を指す。まず、3cm×3cmに切り出したサンプルを80℃、200mlの純水に4時間浸漬した後、サンプルを取り出し、すみやかにろ紙に挟んで表面の余分な水分を取り出し、秤量瓶に密封して吸水したサ

ンプルの重量W1を測定する。その後、サンプルを120℃で2時間減圧乾燥し、秤量瓶に密封して乾燥したサンプルの重量W2を測定する。これらの値から、以下の式(8)によって、W80℃を算出する。

[0047] W80℃[重量%]

$$= (W1[g] - W2[g]) / W2[g] \times 100 \quad \text{式(8)}$$

また、W80℃/W25℃は、以下のようにして測定された値を指す。まず、3cm×3cmに切り出したサンプルを25℃、200mlの純水に24時間浸漬した後、サンプルを取り出し、すみやかにろ紙に挟んで表面の余分な水分を取り出し、秤量瓶に密封して吸水したサンプルの重量W3を測定する。その後、サンプルを120℃で2時間減圧乾燥し、秤量瓶に密封して乾燥したサンプルの重量W4を測定する。これらの値から、以下の式によって、W25℃を算出する。こうして得られたW25℃の値と上述したようにして測定したW80℃の値から、下記式(9)によりW80℃/W25℃を算出する。

[0048] W25℃[重量%]

$$= (W3[g] - W4[g]) / W4[g] \times 100 \quad \text{式(9)}$$

本発明の電解質膜・電極構造体、燃料電池、ならびに電解質膜・電極構造体の製造方法においては、上述した第1の態様の電解質膜の中でも、さらに、スルホン酸基含有量(ポリマー構造に基づくイオン交換容量)が2.0meq/g以上の炭化水素系固体高分子であり、80℃、相対湿度95%の雰囲気下でのスルホン酸基あたりの水分子数としての吸湿率(λ)が、(スルホン酸基含有量)×6-2の関係式よりも小さい値を示すスルホン酸基含有炭化水素系固体高分子化合物を含有する電解質膜を用いることが、好ましい。ここでのポリマー構造に基づくイオン交換容量は、重合時のモノマー仕込み、NMRなどによる化学構造分析などから求められるが、これらが適用できない場合は滴定によるイオン交換容量で代用できる(以下、かかる態様の電解質膜を、本発明における「第2の態様の電解質膜」と呼称する)。このようなスルホン酸基含有炭化水素系固体高分子化合物は、非フッ素系高分子でありながらフッ素系高分子と同レベルのプロトン伝導性を発現し、良好な加工性と耐湿性を有し、かかるスルホン酸基含有高分子化合物を用いた電解質膜は、イオン伝導性に優れるとともに、特に湿潤時の寸法安定性に優れる。

- [0049] スルホン酸基を含有する電解質膜は、そのスルホン酸基のために親水性の高い構造となっており、イオン伝導性を高めるためにスルホン酸基導入量を増していくと、吸湿性も増すために、電解質膜が水分を吸収、放出する際の膨潤、収縮における耐性が低下してしまう傾向にある。一般に、イオン伝導性を高めるために、電解質膜にスルホン酸基含有量を 2.0 meq/g 以上とすると、 λ は(スルホン酸基含有量) $\times 6-2$ よりも大きな値となり、吸湿時の膜膨潤は大きなものとなってしまう。 λ を(スルホン酸基含有量) $\times 6-2$ の関係式よりも小さな値とすることにより、湿潤時の膜寸法安定性が良好な電解質膜を実現することができる。 λ は、(スルホン酸基含有量) $\times 6-3$ の関係式よりも小さい値となるものが特に好ましい。
- [0050] ここで、吸湿率(λ)は、乾燥質量を測定したフィルム試料を密栓可能なガラス製サンプル瓶に入れ、 80°C 、相対湿度95%に設定した恒温・恒湿オーブン(株式会社ナガノ科学機械製作所製、LH-20-01)中に1時間入れ、サンプル取り出しと同時に密栓をして室温まで放冷した後、サンプル瓶ごと質量を測定し、乾燥質量からの質量増加から吸湿量を測定し、ポリマー合成時に設定したスルホン酸基量に対する水分子量を計算することによって算出された値を指す(ポリマーに対してスルホン化反応などによりスルホン酸基を導入したポリマーの場合は、滴定により測定したスルホン酸基量を用いて計算することができる)。
- [0051] なお、本発明における第2の態様の電解質膜において、IECおよび導電率の測定方法は、本発明における第1の態様の電解質膜において説明したのと同様である。
- [0052] 燃料電池内で、イオン交換膜である電解質膜は高温かつ高湿度の雰囲気さらされるため、膜の膨潤が起こりやすい。膨潤を抑制するためにはIECを小さくする必要があるが、そうするとプロトン伝導性が低下するため燃料電池としての出力が低下する傾向にある。したがって、耐久性を有しつつ、優れた出力特性を有する燃料電池を得る観点からは、本発明の電解質膜・電極構造体、燃料電池、ならびに電解質膜・電極構造体の製造方法における電解質膜は、上述した本発明における第1の態様の電解質膜の中でも、イオン交換容量が $1.0-3.0\text{ meq/g}$ の範囲にある炭化水素系イオン交換膜であって、 80°C 、相対湿度95%の雰囲気下で測定した導電率が 0.01 S/cm 以上を示し、以下の[1]～[3]の少なくともいずれかの特定の関係を有す

るものであることがさらに好ましい。

[0053] [1] 80℃における吸水率(W80℃)と、イオン交換容量とが下記式(2)で表される式を満たす(以下、かかる態様の電解質膜を、本発明における「第3の態様の電解質膜」と呼称する)。

[0054] $W80^{\circ}\text{C} < 4.0 \times (\text{IEC})^{5.1}$ (式(2))

W80℃: 80℃における吸水率(重量%)

IEC: イオン交換容量(meq/g)

W80℃は小さい方が耐久性が高まり好ましいが、少なくとも式(2)を満たしていると、出力と耐久性の両立が可能となる。なお、W80℃、IECは、上述と同様にして測定された値を指す。

[0055] [2] 80℃における吸水率(W80℃)と、25℃における吸水率(W25℃)と、イオン交換容量とが、下記式(3)で表される式を満たす(以下、かかる態様の電解質膜を、本発明における「第4の態様の電解質膜」と呼称する)。

[0056] $(W80^{\circ}\text{C} / W25^{\circ}\text{C}) \leq 1.27 \times (\text{IEC}) - 0.78$ (式(3))

W80℃: 80℃における吸水率(重量%)

W25℃: 25℃における吸水率(重量%)

IEC: イオン交換容量(meq/g)

W80℃/W25℃は小さい方が耐久性が高まり好ましいが、少なくとも式(3)を満たしていると、出力と耐久性の両立が可能となる。なお、W80℃/W25℃、IECは、上述と同様にして測定された値を指す。

[0057] [3] 25℃、相対湿度65%における体積(V1)と、25℃の水に浸漬したときの体積(V2)と、イオン交換容量とが、下記式(4)で表される式を満たす(以下、かかる態様の電解質膜を、本発明における「第5の態様の電解質膜」と呼称する)。

[0058] $(V2 / V1) \leq 1.05 \times (\text{IEC}) - 0.38$ 式(4)

V1: 25℃、相対湿度65%における体積(cm³)

V2: 25℃水中における体積(cm³)

IEC: イオン交換容量(meq/g)

V2/V1は小さい方が耐久性が高まり好ましいが、少なくとも式(4)を満たしている

と、出力と耐久性の両立が可能である。

[0059] なお、 $V2/V1$ は以下のようにして算出することができる。まず、25℃、相対湿度65%の室内で、サンプルを3cm×3cmに切り出し厚みを測定し、体積 $V1$ を求める。その後、サンプルを25℃、200mlの純水に24時間浸漬し、取り出して直ちに厚みと幅、長さを測定し、体積 $V2$ を求める。こうして得られた各値から、 $V2/V1$ を算出する。

[0060] 上述した本発明における第1の態様の電解質膜の中でも、イオン交換容量が1.0～3.0meq/gの範囲にある炭化水素系イオン交換膜であって、80℃、相対湿度95%の雰囲気下で測定した導電率が0.01S/cm以上を示し、上述した〔1〕～〔3〕の少なくともいずれかの特定の関係を有する、本発明における第3～第5の態様の電解質膜は、公知の構造で各特性が上記範囲外である炭化水素系イオン交換膜と比較して高い耐久性を示す。また、このような本発明における第3～第5の態様の電解質膜を用いて作製された燃料電池は、パーフルオロスルホン酸系イオン交換膜を用いたものと同等以上の初期特性を示す。このように、上述した本発明における第3～第5の態様の電解質膜を用いることによって、安価かつ簡便に製造が可能である炭化水素系イオン交換膜でありながら出力特性と耐久性に特に優れた燃料電池を実現することが可能である。

[0061] また、本発明の電解質膜・電極構造体、燃料電池、ならびに電解質膜・電極構造体の製造方法における電解質膜は、イオン交換容量が1.0～3.0meq/gの範囲にある炭化水素系イオン交換膜であって、80℃、相対湿度95%の雰囲気下で測定した導電率が0.01S/cm以上を示し、25℃の水中で測定した引張破断強度(DT)と、イオン交換容量とが、下記式(5)で表される式を満たすものも好ましい(以下、かかる態様の電解質膜を、本発明における「第6の態様の電解質膜」と呼称する)。

[0062] $DT \geq 135 - 55 \times (IEC)$ 式(5)

DT: 引張破断強度(MPa)

IEC: イオン交換容量(meq/g)

DTはより大きい方が耐久性が高まり好ましいが、少なくとも式(5)を満たしていると、出力と耐久性の両立が可能である。

- [0063] なお、DTは、短冊状に切り出したサンプルを、テンシロンUTM3を測定装置として、速度20mm/min、25℃の条件で水中で引張試験を行い、破断時の応力とサンプルの厚みから算出することができる。なお、サンプルの厚みは25℃の水中で荷重を変えて厚みを測定し、荷重が0のときの厚みを外挿によって求めた値を用いる。
- [0064] 上述した第6の態様の電解質膜も、公知の構造で各特性が上記範囲外である炭化水素系イオン交換膜と比較して高い耐久性を示し、これを用いて作製された燃料電池は、パーフルオロスルホン酸系イオン交換膜を用いたものと同様以上の初期特性を示す。このように、上述した本発明における第6の態様の電解質膜を用いることでも、安価かつ簡便に製造が可能である炭化水素系イオン交換膜でありながら出力特性と耐久性に特に優れた燃料電池を実現することが可能である。
- [0065] ここで、スルホン酸基を含有する電解質膜は、含有するスルホン酸基のために親水性の高い構造となっており、水分を吸収することにより、弾性率、強度などの力学特性が低下するとともに、引張伸度が大きくなる傾向を示す。本発明者らは、吸湿時の引張強度が小さいと、膜が水分を吸収、放出する際の膨潤、収縮における耐性が低下し、水分吸収時の引張強度が大きいものほど特に燃料電池で利用されるような湿潤状態での膜の耐久安定性に優れるとの結論を得るに至った。また、本発明者らは、引張伸度が大きいことは、膜が水分を吸収、放出する際の膨潤、収縮挙動とも関連があることをとらえ、水分吸収時の引張伸度が小さいものほど特に燃料電池で利用されるような湿潤状態での膜の耐久安定性に優れるとの結論を得るに至った。
- [0066] すなわち、本発明の電解質膜・電極構造体、燃料電池、ならびに電解質膜・電極構造体の製造方法においては、実質的に単一化合物から構成される炭化水素系イオン交換膜であって、20℃、相対湿度65%の雰囲気下での引張強度が40MPa以上であるとともに、以下の[A]～[C]の特性を有する電解質膜も、好ましく用いることができる。
- [0067] [A] 25℃の水中で測定した引張強度が30MPa以上である(以下、かかる態様の電解質膜を、本発明における「第7の態様の電解質膜」と呼称する)。
- [0068] [B] 25℃の水中で測定した引張伸度が250%以下である(以下、かかる態様の電解質膜を、本発明における「第8の態様の電解質膜」と呼称する)。

- [0069] [C] 25℃の水中で測定した引張伸度と20℃、相対湿度65%の雰囲気下で測定した引張伸度の差が150%以下の値である(以下、かかる態様の電解質膜を、本発明における「第9の態様の電解質膜」と呼称する)。
- [0070] 湿潤時の膜の力学特性を向上させる目的としては、電解質とともに何らかの補強成分を使用する試みもなされているが、本発明における第7ー第9の態様の電解質膜は、補強成分を必要としないことが特徴である。ここで「実質的に単一化合物から構成される」とは、このような目的の補強成分を持たないことをいう。かかる本発明における第7ー第9の態様の電解質膜は、電解質膜そのものの特性で寸法安定性を発現できるので、複雑な成形プロセスも必要としない。
- [0071] また本発明における第7ー第9の態様の電解質膜は、20℃、相対湿度65%の雰囲気下での引張強度が40MPa以上(好ましくは、45MPa以上)である。上記引張強度が40MPa未満であると、取り扱いが困難となる傾向にあるためである。なお、20℃、相対湿度65%の雰囲気下での引張強度は、東洋ボールドウィン製テンシロンUTM IIを用いて、大きさを揃えて切り出したフィルム片を用いて測定された値を指す。
- [0072] 本発明における第7の態様の電解質膜は、実質的に単一化合物から構成される炭化水素系イオン交換膜であって、20℃、相対湿度65%の雰囲気下での引張強度が40MPa以上であるとともに、25℃の水中で測定した引張強度が30MPa以上であることを特徴とする。20℃、相対湿度65%の雰囲気下での引張強度が40MPa以上であり、通常の利用において良好に使用できるものであっても、水中での引張強度が30MPa未満であると、燃料電池として発電を行った場合、膜のクリープによる問題が発生したり、起動停止に伴う膨潤収縮サイクルにおいて膜が損傷を受けやすくなってしまう虞がある。水中での引張強度は35MPa以上であればより好ましく、40MPa以上であればさらに好ましい。なお、25℃水中での引張強度は、東洋ボールドウィン製テンシロンUTMIIIを用いて、大きさを揃えて切り出したフィルム片を用いて測定された値を指す。
- [0073] 本発明における第8の態様の電解質膜は、実質的に単一化合物から構成される炭化水素系イオン交換膜であって、20℃、相対湿度65%の雰囲気下での引張強度が40MPa以上であるとともに、25℃の水中で測定した引張伸度が250%以下であるこ

とを特徴とする。20℃、相対湿度65%の雰囲気下での引張強度が40MPa以上であり、通常取り扱いにおいて良好に使用できるものであっても、水中での引張伸度が250%よりも大きくなると、燃料電池として発電を行った場合、膜のクリープによる問題が発生したり、起動停止に伴う膨潤収縮サイクルにおいて膜が損傷を受けやすくなってしまう。水中での引張伸度は200%以下であればさらに好ましい。仮に、引張伸度が250%以下のものであっても上記相対湿度下での強度特性を有していないと、電解質膜としての取り扱い性が低下する傾向にあるため、本発明における第8の態様の電解質膜は両特性を兼ね備えている必要がある。なお、25℃水中での引張伸度は、東洋ボールドウィン製テンシロンUTMIIIを用いて、大きさを揃えて切り出したフィルム片を用いて測定された値を指す。

[0074] 本発明における第9の態様の電解質膜は、実質的に単一化合物から構成される炭化水素系イオン交換膜であって、20℃、相対湿度65%の雰囲気下での引張強度が40MPa以上であるとともに、25℃の水中で測定した引張伸度と20℃、相対湿度65%の雰囲気下で測定した引張伸度の差が150%以下の値であることを特徴とする。20℃、相対湿度65%の雰囲気下での引張強度が40MPa以上であり、通常取り扱いにおいて良好に使用できるものであっても、25℃での水中で測定した引張伸度と20℃、相対湿度65%の雰囲気下で測定した引張伸度との差(吸湿時と乾燥時の引張伸度の差)が150%を越えると、膨潤収縮サイクルにおいて電解質膜が損傷を受けやすくなる傾向にあるためである。ここで、25℃での水中で測定した引張伸度と20℃、相対湿度65%の雰囲気下で測定した引張伸度との差は、25℃水中での引張伸度値(%単位)から20℃、相対湿度65%の雰囲気下で測定した引張伸度値(%単位)を引いた値のことをいう(%単位で表示する)。かかる吸湿時と乾燥時の引張伸度の差は、100%以下であることが好ましい。なお、25℃の水中で測定した引張伸度が250%以下であるとともに、上記の差が150%以内であると、燃料電池の起動停止サイクルでの安定性がより増加する傾向となり、さらに好ましい。

[0075] 上述した本発明における第7ー第9の態様の電解質膜は、メタノールを燃料とするダイレクトメタノール型燃料電池にも有用であることを特徴とする。したがって、本発明における第7ー第9の態様の電解質膜は、メタノール透過速度が $7\text{mmol}/\text{m}^2\cdot\text{sec}$

以下の値を示すものであることが好ましい。メタノール透過速度は $4\text{mmol}/\text{m}^2\cdot\text{sec}$ 以下であればさらに好ましく、 $1\text{mmol}/\text{m}^2\cdot\text{sec}$ 以下であれば特に好ましい。このようなメタノール透過性を示すときに、特に優れた発電特性を示すためである。また、メタノール透過速度は、あまり低くなると導電率自体も低くなり過ぎる傾向がでてくるため、 $0.1\text{mmol}/\text{m}^2\cdot\text{sec}$ 以上であるのが好ましい。

[0076] なお、電解質膜の液体燃料透過速度を示すメタノール透過速度は、以下のようにして測定することができる。まず、 25°C に調製した $5\text{mol}/\text{l}$ のメタノール水溶液に24時間浸漬した平均厚み $50\mu\text{m}$ の電解質膜をH型セルに挟み込み、セルの片側に 100ml の $5\text{mol}/\text{l}$ メタノール水溶液を、他方のセルに 100ml の超純水($18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)を注入する。そして、 25°C で両側のセルを攪拌しながら、電解質膜を通して超純水中に拡散してくるメタノール量をガスクロマトグラフを用いて測定することで、算出することができる。具体的には、超純水を入れたセルのメタノール濃度変化速度 $[\text{Ct}]$ ($\text{mmol}/\text{L}/\text{s}$)より以下の式(10)を用いて算出することができる。

[0077] メタノール透過速度 $[\text{mmol}/\text{m}^2/\text{s}]$
 $= [\text{Ct}[\text{mmol}/\text{L}/\text{s}] \times 0.1[\text{L}]] / 2 \times 10^{-4}[\text{m}^2]$ (式10)

メタノール透過性評価は、平均厚み $50\mu\text{m}$ の試料を作成して評価しているが、実際に燃料電池用イオン伝導膜として使用する際には、特に膜厚を限定しているわけではない。平均厚み $50\mu\text{m}$ の膜とは、実際上は平均厚み $48\mu\text{m}$ から平均厚み $52\mu\text{m}$ の範囲に入っているものを指すものとする。

[0078] 本発明の電解質膜・電極構造体、燃料電池、ならびに電解質膜・電極構造体の製造方法における電解質膜として、液体燃料を使用する燃料電池用の非パーフルオロカーボンスルホン酸系の炭化水素系イオン交換膜であって、イオン交換膜を 80°C の $5\text{mol}/\text{l}$ メタノール水溶液に20時間浸漬した前後で測定したメタノール透過係数の差が20%以下であるものも、その好ましい態様の一つとして挙げられる(以下、かかる態様の電解質膜を、本発明における「第10の態様の電解質膜」と呼称する)。なお、第10の態様の電解質膜における、非パーフルオロカーボンスルホン酸系とは、「ナフィオン(登録商標)」に代表される主鎖の水素が全てフッ素に置換された材料を除く芳香族系材料であり、部分フッ化物であっても構わないものである。

[0079] 従来のナフイオン(登録商標)膜をメタノールなどの液体有機燃料を燃料とする燃料電池において使用する場合、たとえばメタノールがイオン交換膜を透過して空気極側に流れ込んでしまうクロスオーバーという問題が顕著である。このクロスオーバーが生じると、液体燃料と酸化剤がカソードで直接反応してしまい、電力が低下してしまうという問題や、液体燃料がカソード側から外部に漏れ出すといった問題が発生するため、クロスオーバーの小さなイオン交換膜の開発が望まれている。また、パーフルオロカーボンスルホン酸膜の別な問題として、高コストが指摘されており、燃料電池の実用化には、これらの問題を解決し得るイオン交換膜が必要である。

[0080] イオン交換膜を、液体燃料を使用するタイプの燃料電池であるダイレクトメタノール型燃料電池に応用した例として、比較的良好なイオン伝導性と、比較的良好な初期発電特性を有する燃料電池を得たという報告がなされている(たとえば、非特許文献7を参照。)。しかしながら非特許文献7に記載の燃料電池の運転を重ねると、イオン交換膜のモルフォロジーが変化し、メタノールの透過性が増加するため、メタノールのクロスリークによる電圧変化を引き起こすので、電池の性能が低下するという問題を有していた。また、発電性能の低下は、そのまま燃料電池を搭載するデバイスの性能低下や不安定化につながるため避けなければならない。なお、イオン交換膜のモルフォロジーがダイレクトメタノール型燃料電池に影響するという報告もなされている(たとえば、非特許文献8を参照。)

[0081] 本発明者らは、液体燃料を使用するタイプの燃料電池である、たとえばダイレクトメタノール型燃料電池を連続間運転する場合、初期性能は良好であっても性能は経時的に変化し、特に発電開始から数十時間の範囲で電池性能が変化しやすいという現象を観察した。このような性能変化の発生は、燃料電池を組込むデバイスでの制御をより複雑なものとするため好ましくなく、改善が求められる。性能が変化する原因として、触媒被毒のような電極内に存在する材料の物性変化の影響も考えられるが、本発明者らはイオン交換膜に主眼を置いた検討を行った結果、発電環境下にさらされたイオン交換膜は、膜のモルフォロジーがその発電環境下で平衡となるよう変化することに一因があることを見出した。

[0082] 上述した本発明における第10の態様の電解質膜は、上記問題を解決するものであ

り、特に物性変化の少ないイオン交換膜を使用することを特徴とするものである。第10の態様の電解質膜は、メタノール透過係数の変化が少ないイオン交換膜を使用した燃料電池ほど、連続発電下における電池性能の変化が小さい。またイオン交換膜としては、膜のモルフォロジーの変化が少ないことを特徴としている。上述した本発明における第10の態様の電解質膜を用いることによって、ダイレクトメタノール型燃料電池を始めとする液体燃料を使用するタイプの燃料電池に使用するのに適した、液体燃料透過性が変化しにくいイオン交換膜を実現でき、このような電解質膜を燃料電池に適用することで、長期間安定に運転できる。

[0083] 本発明における第10の態様の電解質膜は、液体燃料を使用する燃料電池用の非パーフルオロカーボンスルホン酸系のイオン交換膜であって、イオン交換膜を80℃の5mol/lメタノール水溶液に20時間浸漬した前後で測定したメタノール透過係数の差が20%以下である。前記メタノール透過係数の差が20%よりも大きい電解質膜を用いると、電池性能の変化が大きく、制御の難しい燃料電池となってしまう虞がある。前記メタノール透過係数の差は、10%以下であることがより好ましい。

[0084] ここで、前記メタノール透過係数は、上述したようにして算出されるメタノール透過速度より、下記式(11)にて算出される。

[0085] メタノール透過係数[mmol/m/s]
＝メタノール透過速度[mmol/m²/s]×膜厚[m] 式(11)

また、本発明における第10の態様の電解質膜においては、80℃以上の溶媒に含浸する処理を施すことが好ましい(以下、かかる態様の電解質膜を、本発明における「第11の態様の電解質膜」と呼称する。)。このような本発明における第11の態様の電解質膜によれば、膜の欠点のみを安定化して安定性の高められた電解質膜を得ることができ、特にモルフォロジーが変化しやすい箇所が存在することによる問題をも解消することができる。すなわち、電解質膜中で形態変化が起こる箇所を燃料電池に組込む前に除去することによって、燃料電池内部では電解質膜の形態変化が起こりにくいため、電池性能が初期状態から安定し、非常に制御しやすい燃料電池となる。

[0086] 本発明における第11の態様の電解質膜は、90℃以上の溶媒中で処理されたもの

であることがより好ましい。これにより処理時間を短縮することができる。なお、溶媒としては特に制限されるものではないが、極性を有する溶媒中で処理を行うことが好ましく、たとえば、水、アルコール、エチレングリコール、グリセリン、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどを含む溶媒が良好な例の一部として挙げられる。溶媒中で処理を行った後溶媒を除去する必要があるため、沸点が200℃以上の成分を主成分とする溶媒中で処理すると、後の工程が複雑になるためあまり好ましくない。また、液体燃料としては、水やアルコールを含む液体が主体(または発電時の化学反応で形成される)であることから、使用する溶媒としては、特に水および／またはアルコールを含む溶媒を使用することが好ましい。

[0087] このような処理を施す本発明における第11の態様の電解質膜は、塩型のものであっても酸型のものであってもよく特に限定されるものではない。ただし、酸型の電解質膜を使用する場合、一部の溶媒を加水分解するといった可能性があるので注意する必要がある。

[0088] なお最終的に燃料電池用の電解質膜とする場合は、酸型のものが好ましいので、塩型の電解質膜として処理した場合には、硫酸水溶液や塩酸水溶液やリン酸水溶液といった酸性溶液に浸漬することで酸型の電解質膜へ変換した後、余分な酸成分を水洗除去することが好ましい。酸型への変換に使用する酸性溶液の濃度や温度は、目的に応じて決めることが可能である。より高濃度の酸や高温の溶液を使用するほど、変換速度や変換効率は高くなる傾向にある。また水洗に使用する水として、プロトン以外のカチオンを含むものは、酸型になった電解質膜を再び塩型に戻す可能性があるため、管理する必要がある、こちらも目的に応じて決めることが可能である。また保存形態として、溶媒を含んだ形で保存しても問題はないが、乾燥させた状態で保存することもできる。

[0089] 本発明における電解質膜としてはまた、第1-第11のいずれの態様の電解質膜においても、酸型にある状態で150℃以上で熱処理されてなるのが好ましい。上述したように、本発明における電解質膜は、酸性官能基(好ましくは、スルホン酸基)を有するが、150℃以上で熱処理を施すことによって、電解質膜内部に存在する酸性官能基を活性化し、隣接する分子と架橋させることにより、電解質膜の形態安定性を向上

させることができる。そのため、液体燃料を使用するタイプの燃料電池においては、簡便な処理によって、たとえばダイレクトメタノール型燃料電池で最大の問題となっているメタノールのクロスリークを低減することが可能である。また、水素ガスと酸素などの酸化ガスを燃料とするタイプの燃料電池においては、膜の形態安定性が高まることによって、膜の膨潤収縮などによってもたらされる、電解質膜の劣化を低減することが可能である。

[0090] イオン交換膜としての電解質膜、特に燃料電池用途を考えたときのイオン交換膜とし良好な性能を発現できるものは、イオン伝導性、特にプロトン伝導性が高い必要がある。そのための方策として、ポリマー中のイオン交換性官能基量を増やすことは好ましい方法であるといえる。すなわち、電解質膜中に存在する酸性官能基の量を増やすことで、イオン伝導またはプロトン伝導の媒体濃度を上げるという考え方である。しかしながら、酸性官能基量を増加させると、それだけ電解質膜が水に膨潤しやすく、燃料電池の運転停止を繰り返すことにより膜が膨潤収縮を繰り返し、膜の劣化に繋がるという問題があったのは、上述したとおりである。また、燃料電池の動作温度が高くなると、電解質膜が溶解してしまうという虞もある。

[0091] 上述のように150℃以上で酸性官能基を有する電解質膜を熱処理することによって、一部の酸性官能基を隣接する分子と架橋させることで、膜の形態安定性を改善することができる。また、上記熱処理を施すことによって、電解質膜中の酸性官能基量を大幅に増やしたような膜であっても、膜の形態安定性が改善されるために、水などの溶媒で濡らした際の膨潤収縮が小さく、燃料電池の運転停止による膨潤収縮でもたらされる膜の劣化を低く押さえるという効果も有する。なお、150℃よりも低い温度で熱処理を行った場合、架橋反応は進行しにくいいため、形態安定性に及ぼす影響は小さい。また、酸性基が熱劣化してしまうことを避けるために、熱処理の温度は250℃以下であるのが好ましい。

[0092] なお酸性官能基を介した架橋処理を行うためには、電解質膜に存在するイオン交換性官能基は酸型であり、かつ、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で処理することが好ましい。官能基が塩型にある電解質膜を処理する場合、150℃近辺で検討したところ、反応がほとんど進行しないことが判った。ただし、酸型の官

能基と塩型の官能基を共存させることは可能である。その場合、酸型の官能基の割合としては、20%以上、より好ましくは40%以上95%以下含まれていることが望ましい。酸性官能基の割合が20%よりも低いと、架橋の効果は小さい。また、酸素が多く存在する雰囲気では処理を施すと、酸素による電解質膜の酸化という望ましくない副反応の影響で、膜の劣化に繋がるため好ましくない。酸素濃度としては、少なくとも10%、より好適には5%以下で処理することが好ましく、10%よりも高い場合は、電解質膜が酸化劣化されやすくなる。

[0093] また、本発明における電解質膜は、イオン交換性官能基を分子内に有し、かつ、塩型にある状態で、200℃以上(より好ましくは350℃以上)で熱処理を施したものであるのが、好ましい。その内部において分子鎖がゆるやかに固定されているような電解質膜では、微小スケールの欠陥が電解質膜内部に存在すると考えられる。そのような電解質膜においては、液体燃料や水分やガス成分が、その欠陥に入り込んだり、その箇所を通過して移動することが可能となるため、膜の膨潤が大きくなったり、燃料や水分が透過しやすくなり、また、そのような欠点を起点として、膜の劣化も進行しやすくなる。燃料電池の耐久性低下の一因として、膜の膨潤収縮の繰り返しによる物理的劣化や、燃料のクロスリークが原因で発生する活性種による化学的な悪影響が強く指摘されている。

[0094] 電解質膜の安定性を高める方法としては従来、特許文献1、2や非特許文献1に記載された方法のさらなる膜安定性の改良として、熱架橋により安定性を高める方法や光架橋により安定性を高める方法が、たとえば特許文献4や特許文献5に記載されている。特許文献4においては、エチレン基、エチニル基などの多重結合や、ベンゾオキサジン基、オキサゾール基などを導入したポリマーを出発材料として熱架橋を進行させている。一方特許文献5においては、カルボニル基を基点として熱架橋または光架橋を施したポリマーが紹介されている。これらのポリマーにおいては、架橋の効果により形態安定性は改善されるが、架橋反応がいずれもラジカル反応に由来していることから、反応のコントロールが困難であり、かつ架橋反応と同時に、分子の切断反応なども進行するため、形態安定性には優れるものの、ポリマー自身が脆くなるという欠点を有していた。なお、ラジカル種が電解質膜の劣化と関係しているという報告は

、最近学会などで多数なされている。

[0095] 上述したイオン交換性官能基を分子内に有し、かつ、塩型にある状態で、200℃以上で熱処理を施した電解質膜は、上記問題をも解決し得る好適な電解質膜として、提供される。イオン交換性官能基を有する電解質膜にこのような熱処理を施すことによって、電解質膜内部に存在する、たとえば溶媒といった不純物を除去し、電解質膜をより密なものに変化させる効果がある。また同時に、いわゆる高温で分子鎖を固定するアニーリングや特定の分子構造の安定化を進行させることによって、電解質膜の安定性を向上できる。そのため、液体燃料を使用するタイプの燃料電池においては、電解質膜のプロトン伝導性を損なうことなく、たとえばダイレクトメタノール型燃料電池で最大の問題となっているメタノールのクロスリークを低減することが可能である。また、水素ガスと酸化ガスを燃料とするような現在一般的に使用されようとしている燃料電池においては、膜の安定性が高まることによって、燃料ガスのクロスリークを低く抑えることが可能となるので、電解質膜の劣化を低減することが可能となる。

[0096] 上述した200℃以上での熱処理を好適に施し得る観点からは、本発明における電解質膜は、200℃よりも高い温度での熱安定性を有する材料で形成されたものであるのが、好ましい。電解質膜としての基本的な熱安定性が200℃よりも低い場合には、上述した後加工によって、特性が改善された電解質膜を得ることが困難となる虞があるためである。200℃よりも低い温度で処理する場合には、安定性向上の効果はあまり期待されない。また、高分子鎖の熱劣化を抑えるために、熱処理は500℃以下で行うのが好ましい。

[0097] ここで、電解質膜の安定性向上を狙った加工方法の従来技術として、ラジカル反応種を分子内に含有させる方法があることを上述したが、ラジカル反応による架橋は、安定性向上効果はあるものの電解質膜の脆化にも結びつく。かかる観点からは、上述した200℃以上での熱処理は、熱処理によってラジカル反応を引き起こす系では適しているとはいえない。一方、200℃以上の熱処理を施すのに好ましいものとして、分子内にシアノ基を有するものが挙げられる。シアノ基を分子内に含むものは、上述した200℃以上での熱処理によって、シアノ基3個が環化する反応により一部トリアジン環が生成する。トリアジン環の形成は、分子間の架橋反応ではないため、安定性

がさらに向上する。この反応は、ラジカル反応を介して進行する架橋反応ではないため、同じ架橋反応でも制御は容易であり、かつ電解質膜の脆化はほとんど観察されない。

[0098] なお、これらの安定性を向上させる処理は、比較的高温下での処理であるため、電解質膜は、イオン交換性官能基が塩型のイオン交換膜であり、かつ、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で処理することが好ましい。イオン交換性官能基が酸型にある電解質膜を処理する場合や、酸素が多く存在する雰囲気中で処理を施すと、酸によるイオン交換性官能基の脱離や、酸素による電解質膜の酸化といった望ましくない副反応の影響で、膜の劣化に繋がるため好ましくない。なお、イオン交換性官能基のうち、少なくとも80%以上が塩型であることが好ましく、90%以上が塩型であることがより好ましい。塩型のイオン交換性官能基が少ないと、上述した理由により電解質膜の劣化に繋がりやすい。また、酸素濃度としては、10%以下であることが好ましく、5%以下であることがより好ましい。酸素濃度が10%を越えると、電解質膜が酸化劣化されやすくなる傾向にあるためである。

[0099] このような手法で処理を施した電解質膜は、塩型の電解質膜として使用することも可能であるが、燃料電池用の電解質膜としての使用を考える場合には、上述したように酸型の電解質膜に変換することが好ましい。その手法としては、上述したとおりである。

[0100] なお、上述した200℃以上での熱処理を施した電解質膜は、安定性が改善された一つの効果として、液体燃料やガスの透過性が抑制される。すなわち、上述した200℃以上での熱処理を施した電解質膜は、液体燃料として代表的なメタノールが透過する速度であるメタノール透過速度を同等膜厚のサンプルと比較した場合、熱処理を施さない場合と比較して、20%以上透過係数を下げることが可能となる。場合により40%以上低下させることも可能となる。上述した熱処理を施した電解質膜においては、より良好な形で膜の膨潤を抑えることが可能であるため、高いイオン伝導性と液体燃料透過防止抑止性能を両立できる。

[0101] 本発明における電解質膜を構成するポリマーの例としては、ポリスチレンスルホン酸、ポリ(トリフルオロスチレン)スルホン酸、ポリビニルホスホン酸、ポリビニルカルボン酸

、ポリビニルスルホン酸成分の少なくとも1種を含むアイオノマーが挙げられる。さらに、芳香族系のポリマーとして、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリパラフェニレン、ポリアリーレン系ポリマー、ポリフェニルキノキサリン、ポリアリールケトン、ポリエーテルケトン、ポリベンズオキサゾール、ポリベンズチアゾール、ポリイミドなどの構成成分の少なくとも1種を含むポリマーに、スルホン酸基、ホスホン酸基、カルボキシル基、およびそれらの誘導体の少なくとも1種が導入されているポリマー（好ましくは、上述した第1ー第11の態様の電解質膜のいずれかの特性を満たすもの）を挙げることができる。なお、ここでいうポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトンなどは、その分子鎖にスルホン結合、エーテル結合、ケトン結合を有しているポリマーの総称であり、ポリエーテルケトンケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトンケトン、ポリエーテルケトンエーテルケトンケトン、ポリエーテルケトンスルホンなどと呼ばれるポリマー骨格構造を含むとともに、特定のポリマー構造を限定するものではない。ただし、上述した150℃以上または200℃以上の熱処理を施す場合には、150℃以上または200℃以上の熱安定性を有するものを用いる必要がある。

[0102] 上記のポリマーのうち、芳香環上にスルホン酸基をもつポリマーは、上記例のような骨格をもつポリマーに対して適当なスルホン化剤を反応させることにより得ることができる。このようなスルホン化剤としては、たとえば、芳香族環含有ポリマーにスルホン酸基を導入する例として報告されている、濃硫酸や発煙硫酸を使用するもの（たとえば、非特許文献3を参照。）、クロル硫酸を使用するもの（たとえば、非特許文献4を参照。）、無水酢酸を使用するもの（たとえば、非特許文献5、非特許文献6を参照。）などが有効である。本発明のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物を得るためには、これらの試薬を用い、それぞれのポリマーに応じた反応条件を選定することにより実施することができる。また、特許文献3に記載のスルホン化剤を用いることも可能である。

[0103] また、上記のポリマーは、重合に用いるモノマーの中の少なくとも1種に酸性官能基を含むモノマーを用いて合成することもできる。たとえば、芳香族ジアミンと芳香族テト

ラカルボン酸二無水物から合成されるポリイミドにおいては、芳香族ジアミンの少なくとも1種にスルホン酸基含有ジアミンを用いて酸性化含有ポリイミドとすることができる。芳香族ジアミンジオールと芳香族ジカルボン酸から合成されるポリベンズオキサゾール、芳香族ジアミンジチオールと芳香族ジカルボン酸から合成されるポリベンズチアゾールの場合は、芳香族ジカルボン酸の少なくとも1種にスルホン酸基含有ジカルボン酸やホスホン酸基含有ジカルボン酸を使用することにより酸性基含有ポリベンズオキサゾール、ポリベンズチアゾールとすることができる。芳香族ジハライドと芳香族ジオールから合成されるポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトンなどが、モノマーの少なくとも1種にスルホン酸基含有芳香族ジハライドやスルホン酸基含有芳香族ジオールを用いることで合成することができる。この際、スルホン酸基含有ジオールを用いるよりも、スルホン酸基含有ジハライドを用いる方が、重合度が高くなりやすいとともに、得られた酸性基含有ポリマーの熱安定性が高くなるので好ましいといえる。

[0104] 本発明におけるポリマーは、スルホン酸基含有ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリエーテルケトン系ポリマーなどのポリアリーレンエーテル系化合物であることが好ましい。

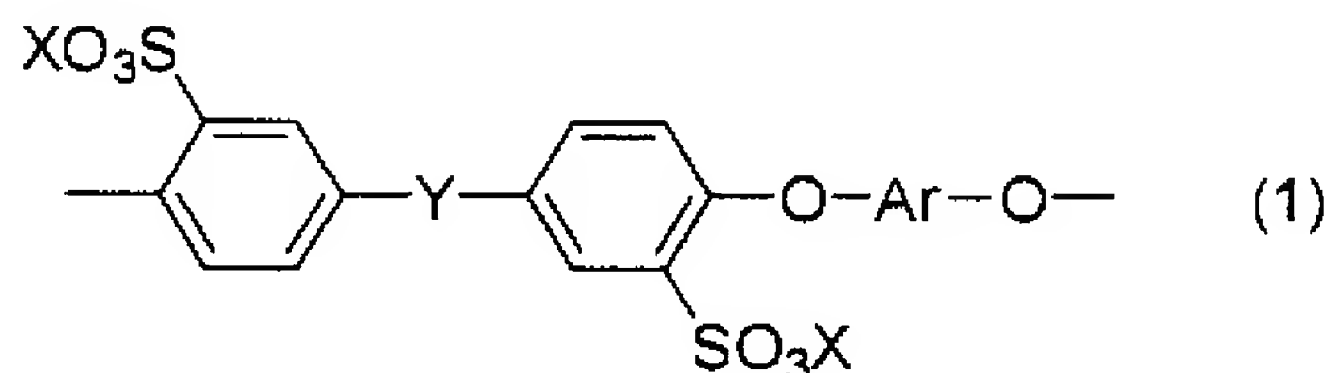
[0105] さらに、上述したポリアリーレンエーテル系化合物のうち、分子内にシアノ基を有する化合物がより好ましい。詳細は不明な部分も多いが、分子内にシアノ基を有する化合物を含む場合、シアノ基の相互作用によって、シアノ基を含まない化合物から作製するよりも低膨潤性で形態安定性に優れるポリマーとなる。

[0106] 本発明においては、電子吸引性の芳香環上にスルホン酸基を導入したモノマーとして、3, 3'-ジスルホ-4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン誘導体および／またはその類似化合物を用いてポリアリーレンエーテルを合成することが好ましい。3, 3'-ジスルホ-4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン誘導体は重合性が低い、本発明では、3, 3'-ジスルホ-4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン誘導体とともに2, 6-ジクロロベンズニトリルおよび／またはその類似化合物を併用する合成が好ましい。これにより、3, 3'-ジスルホ-4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン誘導体を使用していても高重合

度のポリアリーレンエーテル系化合物を得ることができる。

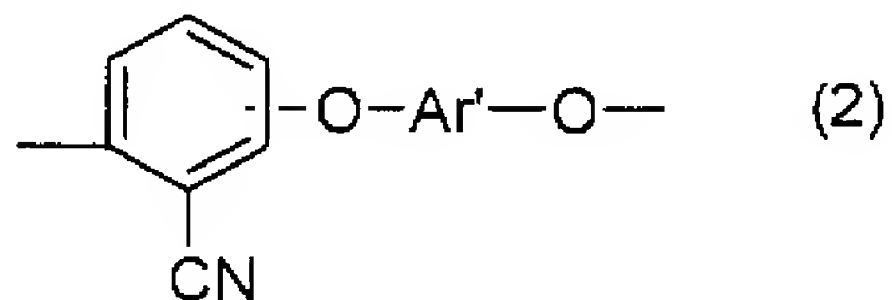
[0107] すなわち、本発明におけるスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物は、下記一般式(1)とともに一般式(2)で示される構成成分を含むことを特徴とする。

[0108] [化3]



[0109] (一般式(1)中、Arは2価の芳香族基、Yはスルホン基またはケトン基、XはHまたは1価のカチオン基を示す。)

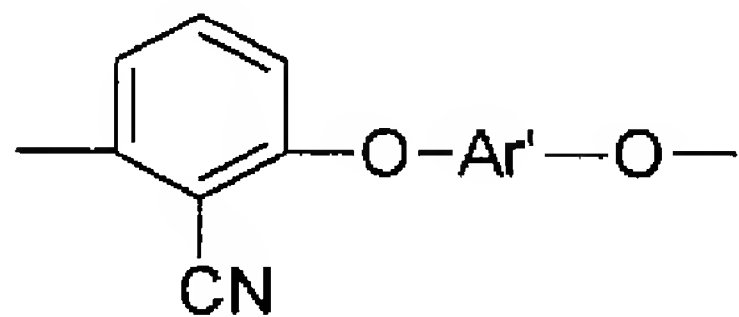
[0110] [化4]



[0111] (一般式(2)中、Ar'は2価の芳香族基を示す。)

一般式(2)で示される上記構成成分は、下記化学式で示される構成成分であることが好ましい。

[0112] [化5]



[0113] (上記式中、Ar'は2価の芳香族基を示す。)

また、本発明におけるスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物においては、上記一般式(1)および一般式(2)で示される以外の構造単位が含まれていても構わない。このとき、上記一般式(1)または一般式(2)で示される以外の構造単位は、上記ポリアリーレンエーテル系化合物の特性を活かした電解質膜を形成できることから、本発明におけるスルホン酸基を導入したポリアリーレンエーテルの50重量%以

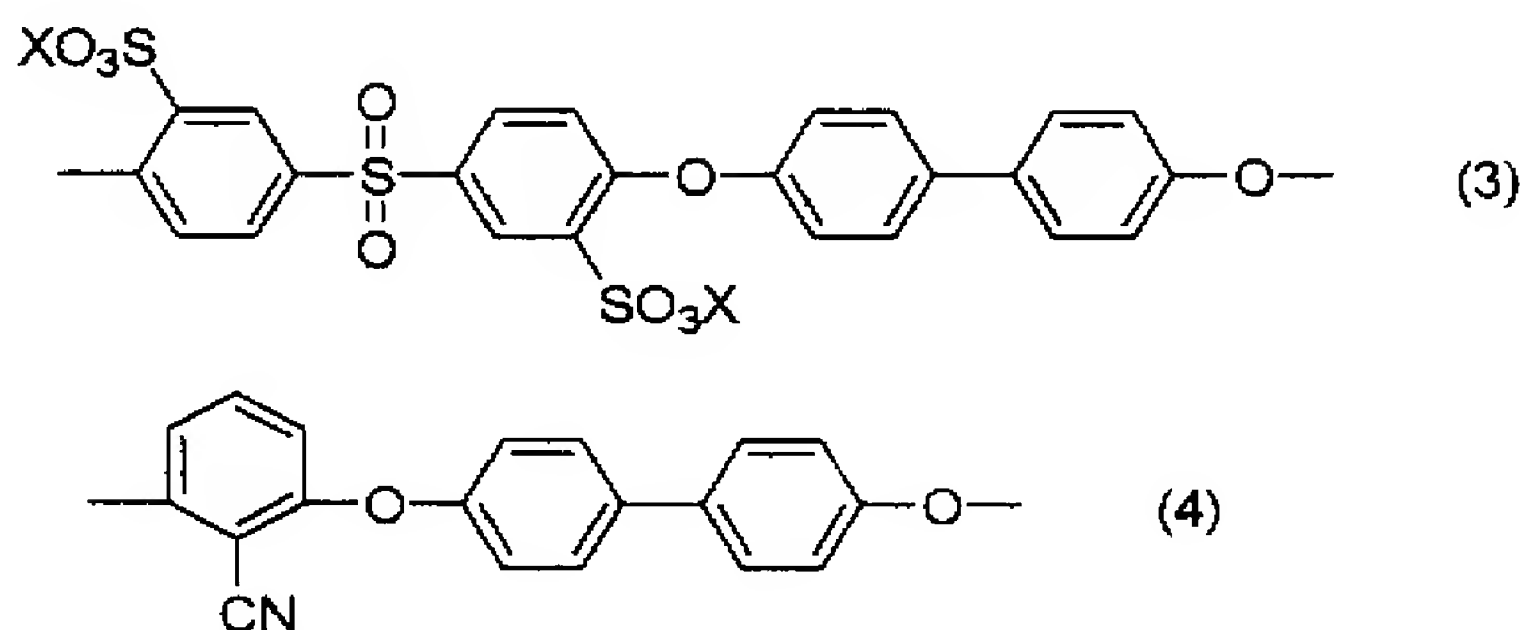
下であることが好ましく、30重量%以下であることがより好ましい。

[0114] 本発明におけるスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物としては、スルホン酸基含有量が0.3～3.5meq/gであることが好ましく、1.0～3.0meq/gの範囲にあることがより好ましい。0.3meq/gよりも少ない場合には、イオン伝導膜として使用したときに十分なイオン伝導性を示さない傾向があり、3.5meq/gよりも大きい場合にはイオン伝導膜を高温高湿条件においた場合に膜膨潤が大きくなりすぎて使用に適さなくなる傾向がある。なお、このスルホン酸基含有量は、上述した手法にて測定することができる。

[0115] 本発明におけるポリアリーレンエーテル系化合物としては、一般式(1)で表される構造単位が全体の10～80モル%の範囲にあることが好ましく、20～70モル%の範囲にあることがより好ましい。前記構造単位が全体の10モル%未満であると、プロトン伝導性が小さくなり過ぎる傾向にあるため好ましくなく、また、80モル%を越えると、水溶性を示したり膨潤性が大きくなり過ぎたりする傾向にあるためである。

[0116] 本発明におけるスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物としては、下記一般式(3)とともに一般式(4)で示される構成成分を含むものが特に好ましい。ビフェニレン構造を有していることにより高温高湿条件での寸法安定性に優れるとともに、フィルムの高靱性も高いものとなる。

[0117] [化6]



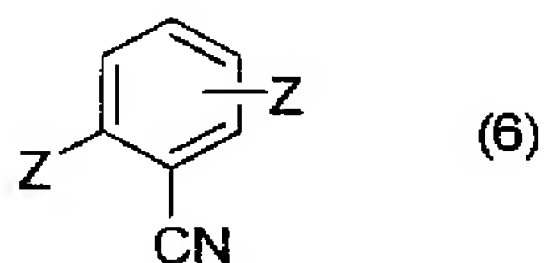
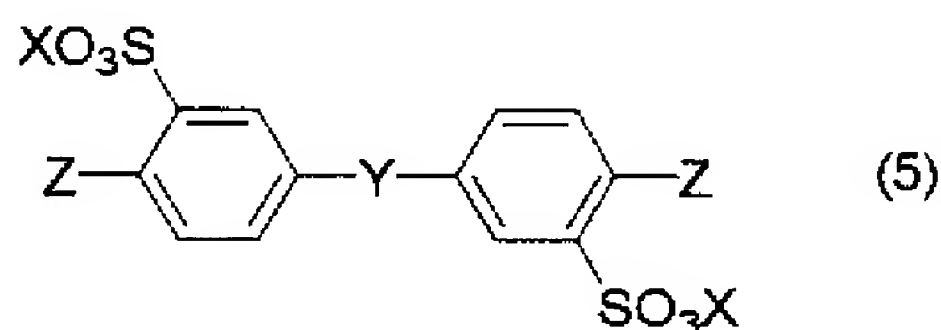
[0118] (一般式(3)中、XはHまたは1価のカチオン種を含む。)

本発明における一般式(3)および一般式(4)で表される構造単位からなるポリアリーレンエーテル系化合物においては、一般式(3)で表される構造単位は全体の10～80モル%の範囲内にあることが好ましく、30～70モル%の範囲内にあることがより

好ましい。前記構造単位が全体の10モル%未満であると、プロトン伝導性が小さくなり過ぎる傾向にあるため好ましくなく、80モル%を越えると水溶性を示したり膨潤性が大きくなり過ぎたりする傾向にあるため好ましくない。

- [0119] 本発明におけるスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物としては、下記一般式(5)および一般式(6)で示される化合物をモノマーとして含む芳香族求核置換反応により重合することができる。一般式(5)で示される化合物の具体例としては、3, 3'-ジスルホ-4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン、3, 3'-ジスルホ-4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン、3, 3'-ジスルホ-4, 4'-ジクロロジフェニルケトン、3, 3'-ジスルホ-4, 4'-ジフルオロジフェニルケトン、およびそれらのスルホン酸基が1価のカチオン種との塩になったものが挙げられる。1価カチオン種としては、ナトリウム、カリウムや他の金属種や各種アミン類などでもよく、これらに制限されるわけではない。一般式(6)で表される化合物としては、2, 6-ジクロロベンゾニトリル、2, 6-ジフルオロベンゾニトリル、2, 4-ジクロロベンゾニトリル、2, 4-ジフルオロベンゾニトリルを挙げることができる。

- [0120] [化7]



- [0121] (一般式(5)中、Yはスルホン基またはケトン基、Xは1価のカチオン種、Zは塩素またはフッ素を示す。また一般式(6)中、Zは塩素またはフッ素を示す。)

本発明において、上記2, 6-ジクロロベンゾニトリルおよび2, 4-ジクロロベンゾニトリルは、異性体の関係にあり、いずれを用いたとしても良好なイオン伝導性、耐熱性、加工性および寸法安定性を達成することができる。その理由としては、両モノマーとも反応性に優れるとともに、小さな繰り返し単位を構成することで分子全体の構造をより硬いものとしていると考えられている。

- [0122] 上記の芳香族求核置換反応において、上記一般式(5)、(6)で表される化合物とともに各種活性化ジフルオロ芳香族化合物やジクロロ芳香族化合物をモノマーとして併用することもできる。これらの化合物例としては、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、デカフルオロビフェニルなどが挙げられるが、これらに制限されることなく、芳香族求核置換反応に活性のある他の芳香族ジハロゲン化合物、芳香族ジニトロ化合物、芳香族ジシアノ化合物なども使用することができる。
- [0123] また、上述の一般式(1)で表される構成成分中のArおよび上述の一般式(2)で表される構成成分中のAr'は、一般には芳香族求核置換重合において上述の一般式(5)、(6)で表される化合物とともに使用される芳香族ジオール成分モノマーより導入される構造である。このような芳香族ジオール成分モノマーの例としては、4, 4'-ビスフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、3, 3'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、9, 9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9'-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ヒドロキノン、レゾルシン、1, 6-ナフタレンジオール、2, 7-ナフタレンジオール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトンなどが挙げられるが、この他にも芳香族求核置換反応によるポリアリーレンエーテル系化合物の重合に用いることができる各種芳香族ジオールを使用することもできる。これら芳香族ジオールは、単独で使用するができるが、複数の芳香族ジオールを併用することも可能である。また、たとえば光反応性や熱反応性をもつモノマー成分を一部共重合しておき、製膜後に光照射処理や熱処理により、架橋構造を導入できるようにしておくことも可能である。
- [0124] 本発明におけるスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物を芳香族求核置換反応により重合する場合、上記一般式(5)および一般式(6)で表せる化合物を

含む活性化ジフルオロ芳香族化合物および／またはジクロロ芳香族化合物と芳香族ジオール類を塩基性化合物の存在下で反応させることで重合体を得ることができる。

[0125] 重合は、0ー400℃の温度範囲で行うことができるが、0ー350℃の温度であることが好ましく、50ー250℃の温度であることがより好ましい。0℃より低い場合には、十分に反応が進まない傾向にあり、400℃より高い場合には、ポリマーの分解も起こり始める傾向がある。

[0126] 反応は、無溶媒下で行うこともできるが、溶媒中で行うことが好ましい。使用できる溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホン、スルホランなどを挙げることができるが、これらに限定されることはなく、芳香族求核置換反応において安定な溶媒として使用できるものであればよい。これらの有機溶媒は、単独でも2種以上の混合物として使用されてもよい。

[0127] 塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどが挙げられるが、芳香族ジオール類を活性なフェノキシド構造にし得るものであれば、これらの限定されず使用することができる。

[0128] 芳香族求核置換反応においては、副生物として水が生成する場合がある。この場合は、重合溶媒とは関係なく、トルエンなどを反応系に共存させて共沸物として水を系外に除去することもできる。水を系外に除去する方法としては、モレキュラーシーブなどの吸水材を使用することもできる。

[0129] 芳香族求核置換反応を溶媒中で行う場合、得られるポリマー濃度として5ー50重量%となるようにモノマーを仕込むことが好ましい。5重量%より少ない場合は、重合度が上がりにくい傾向にある。一方、50重量%よりも多い場合には、反応系の粘性が高くなり過ぎ、反応物の後処理が困難になる傾向がある。重合反応終了後は、蒸発によって反応溶液より溶媒を除去し、必要に応じて残留物を洗浄することによって、所望のポリマーが得られる。また、反応溶液を、ポリマーの溶解度が低い溶媒中に加えることによって、ポリマーを固体として沈殿させ、沈殿物の濾取によりポリマーを得ることもできる。また、反応溶液より蒸発によって溶媒を除去し、必要に応じて残留物を

洗浄することによって、所望のポリマーを得ることもできる。またさらに、副生する塩類を濾過によって取り除いてポリマー溶液を得ることもできる。

[0130] また、本発明におけるスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル化合物のポリマー対数粘度は、0.5g/dlの濃度でN-メチル-2-ピロリドンに溶解し、30°Cの恒温槽中でウベローデ型粘度計を用いて測定したときに0.1以上であることが好ましい。対数粘度が0.1よりも小さいと、イオン伝導膜として成形したときに、膜が脆くなりやすくなる。還元比粘度は、0.3以上であることがさらに好ましい。一方、還元比粘度が5を越えると、ポリマーの溶解が困難になるなど、加工性での問題が出てくるので好ましくない。なお、対数粘度を測定する際に用いる溶媒としては、一般にN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミドなどの極性有機溶媒を使用することができるが、これらの溶解性が低い場合には、濃硫酸を用いて測定することもできる。

[0131] 本発明におけるスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル化合物は、単体として使用することができるが、他のポリマーとの組み合わせによる樹脂組成物として使用することもできる。上述した本発明における第7-第9の態様の電解質膜は、実質的に単一化合物から構成されるが、力学的特性に影響を及ぼさない程度であれば他の樹脂化合物が一部混合されていても構わない。これらのポリマーとしては、たとえば、ポリエステル類(ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなど)、ポリアミド類(ナイロン6、ナイロン6,6、ナイロン6,10、ナイロン12など)、アクリレート系樹脂(ポリメチルメタクリレート、ポリメタクリル酸エステル類、ポリメチルアクリレート、ポリメタクリル酸エステル類など)、ポリアクリル酸系樹脂、ポリメタクリル酸系樹脂、各種ポリオレフィン(ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ジエン系ポリマーなど)、ポリウレタン系樹脂、セルロース系樹脂(酢酸セルロース、エチルセルロースなど)、芳香族系ポリマー(ポリアリレート、アラミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリベンズイミダゾール、ポリベンズオキサゾール、ポリベンズチアゾールなど)、熱硬化性樹脂(エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ノボラック樹脂、ベンゾオキサジン樹脂など)など、特に制限はない。ポリベンズイミダゾールやポリビニルピリジンなどの塩基性ポリマ

一との樹脂組成物は、ポリマー寸法性の向上のために好ましい組み合わせといえる。これらの塩基性ポリマーの中に、さらにスルホン酸基を導入しておくと、より好ましいものとなる。

[0132] これら樹脂組成物を電解質膜として使用する場合には、本発明におけるポリアリーレンエーテル系化合物は、樹脂組成物全体の50質量%以上100質量%未満含まれていることが好ましい。より好ましくは、70質量%以上100質量%未満であり、さらに好ましくは80質量%以上100質量%未満であり、特に好ましくは90質量%以上100質量%未満である。本発明におけるスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物の含有量が樹脂組成物全体の50質量%未満の場合には、この樹脂組成物を含むイオン伝導膜のスルホン酸基濃度が低くなり良好なイオン伝導性が得られない傾向にあり、また、スルホン酸基濃を含有するユニットが非連続相となり伝導するイオンの移動度が低下する傾向にある。

[0133] なお、本発明における樹脂組成物は、必要に応じて、たとえば酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、粘着付与剤、可塑剤、架橋剤、粘度調整剤、静電気防止剤、抗菌剤、消泡剤、分散剤、重合禁止剤、ラジカル防止剤などの各種添加剤や、電解質膜の特性をコントロールするための無機化合物や無機-有機のハイブリッド化合物などを含んでいてもよく、さらには電解質膜内に触媒粒子などを含んでいてもよい。

[0134] 本発明におけるスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物および樹脂組成物は、押出し、圧延またはキャストなど任意の方法で電解質膜へと加工することができる。中でも適当な溶媒に溶解した溶液から成形することが好ましい。この溶媒としては、非プロトン性極性溶媒(N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスミンアミドなど)、アルコール類(メタノール、エタノールなど)から適切なものを選ぶことができるが、これらに限定されるものではない。これらの溶媒は、可能な範囲で複数を混合して使用してもよい。

[0135] 溶液中の化合物濃度は0.1〜50重量%の範囲であることが好ましく、5.0〜40重量%の範囲であることがより好ましい。溶液中の化合物濃度が0.1重量%未満であると、良好な成形物を得るのが困難となる傾向にあり、50重量%を越えると、加工性

が悪化する傾向にある。

[0136] 溶液から成形体を得る方法は、従来から公知の方法を用いて行うことができる。たとえば、加熱、減圧乾燥、化合物を溶解する溶媒とは相溶するが化合物自体は溶解しない溶媒への浸漬などによって、溶媒を除去し成形体を得ることができる。溶媒が有機溶媒の場合には、加熱または減圧乾燥によって溶媒を留去させることが好ましい。この際、必要に応じて他の化合物と複合された形で成形することもできる。溶解挙動が類似する化合物と組み合わせた場合には、良好な成形ができる点で好ましい。このようにして得られた成形体中のスルホン酸基はカチオン種との塩の形のものを含んでいてもよいが、必要に応じて酸処理することによりフリーのスルホン酸基に変換することもできる。この場合、硫酸、塩酸などの水溶液中に加熱下あるいは加熱せずに膜を浸漬処理することで行うことも効果的である。

[0137] また、本発明におけるスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物およびその樹脂組成物から電解質膜を作製する場合、最も好ましいのは、溶液からのキャストであり、キャストした溶液から上記のように溶媒を除去することによってイオン伝導膜を得ることができる。当該溶液としては、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの有機溶媒を用いた溶液や、場合によってはアルコール系溶媒なども挙げることができる。溶媒の除去は、乾燥によることがイオン伝導膜の均一性の観点からは好ましい。また、化合物や溶媒の分解や変質を避けるため、減圧下でできるだけ低い温度で乾燥することもできる。また、溶液の粘度が高い場合には、基板や溶液を加熱して高温でキャストすると溶液の粘度が低下して容易にキャストすることができる。

[0138] キャストする際の溶液の厚みは特に制限されないが、2000 μm 以下であることが好ましく、1500 μm 以下であることがより好ましく、1000 μm 以下であることがさらに好ましく、500 μm 以下であることが最も好ましい。2000 μm よりも厚いと不均一な高分子電解質膜はできやすくなる傾向にあるためである。また、キャストする際の溶液の厚みは、10 μm 以上であることが好ましく、50 μm 以上であることがより好ましい。10 μm 未満であると、イオン伝導膜としての形態を保てなくなる傾向にあるためである。

[0139] 溶液のキャスト厚を制御する方法は公知の方法を用いることができる。たとえば、ア

プリケーター、ドクターブレードなどを用いて一定の厚みにしたり、ガラスシャーレなどを用いてキャスト面積を一定にして溶液の量や濃度で厚みを制御することができる。キャストした溶液は、溶媒の除去速度を調整することで、より厚みが均一な膜を得ることができる。たとえば、加熱する場合には、最初の段階では低温にして蒸発速度を下げたりすることができる。また、水などの非溶媒に浸漬する場合には、溶液を空気中や不活性ガス中に適当に放置しておくなどして化合物の凝固速度を調整することができる。

- [0140] 本発明における電解質膜(イオン伝導膜)は、目的に応じて任意の厚みにすることができるが、イオン伝導性の面からはできるだけ薄いことが好ましい。具体的には5〜300 μm であることが好ましく、5〜250 μm であることがより好ましく、5〜200 μm であることがさらに好ましく、5〜50 μm であることが特に好ましく、5〜20 μm であることが最も好ましい。イオン伝導膜の厚みが5 μm よりも薄いとイオン伝導膜の取扱いが困難となり燃料電池を作製した場合に短絡などが起こる傾向にあり、300 μm よりも厚いとイオン伝導膜の電気抵抗値が高くなり燃料電池の発電性能が低下する傾向にある。得られた膜は、必要に応じて熱処理や光照射などの後処理を施して膜構造を固定することもできる。
- [0141] 本発明における第11の態様の電解質膜を作製する場合には、以上のようにして得られたイオン交換膜に、上述した溶媒中での処理を施す。
- [0142] なお、電解質膜を製造する際やポリマーを作製する際には、酸型のイオン交換性官能基の形でも塩型のイオン交換性官能基の形でもよい。
- [0143] 上述した官能基が酸型の状態で150°C以上の熱処理を施す場合、上記のように作製した電解質膜の中で官能基が塩型にある場合、熱処理を行う前に酸型に変換する必要がある。酸変換の手法としては、特に規定されるものではないが、塩型の電解質膜を、硫酸水溶液や塩酸水溶液やリン酸水溶液といった酸性溶液に浸漬することで酸型の電解質膜へ変換した後、余分な酸成分を水洗除去することが好ましい。酸型への変換に使用する酸性溶液の濃度や温度も特に規定されるものではなく、目的に応じて調整できる。なお、高濃度の酸や高温の溶液を使用するほど、酸型への変換速度や変換効率は高くなる傾向にある。また水洗に使用する水として、プロトン以

外のカチオンを含むものは、酸型になった電解質膜を再び塩型に戻す可能性があるため、管理する必要がある、こちらも目的に応じて決めることが可能である。あえて塩型の官能基を任意の割合で残すことも可能である。このようにして得た酸型の電解質膜に対して、150℃以上の温度で熱処理を施すことが好ましい。

[0144] また、上述した官能基が塩型の状態で200℃以上の熱処理を施す場合には、当該熱処理をする段階で塩型になってさえいれば良好である。酸型のものを塩型のものに変換する方法としては、特に限定されるものではなく、公知の方法を使用できる。たとえば、塩化ナトリウム水溶液や塩化カリウム水溶液、または硫酸ナトリウム水溶液などに浸漬後、水洗・乾燥する方法などは良好な一つの手段である。このようにして得た塩型の電解質膜に対して、200℃以上（より好ましくは350℃以上）の温度で熱処理を施すことが好ましい。

[0145] 上述のようにして得られた電解質膜を使用する場合、膜中のスルホン酸基は金属塩になっているものを含んでいてもよいが、適当な酸処理によりフリーのスルホン酸基に変換することもできる。この場合、硫酸、塩酸などの水溶液中に加熱下あるいは加熱せずに得られた膜を浸漬処理することで行うことも効果的である。

[0146] 上述したイオン伝導膜である電解質膜を用いて電解質・電極構造体を作製することにより、特に信頼性・耐久性の改善された炭化水素系固体高分子燃料電池を提供することができる。

[0147] 触媒の種類や電極の構成や電極に使用されるガス拡散層の種類や接合方法などは特に限定されるものではなく、公知のものが使用でき、また公知の技術を組み合わせたものも使用できる。電極に使用する触媒としては、耐酸性と触媒活性の観点から適宜選出できるが、白金族系金属およびこれらの合金や酸化物が特に好ましい。たとえばカソードに白金または白金系合金、アノードに白金または白金系合金や白金とルテニウムの合金を使用すると高効率発電に適している。複数の種類の触媒を使用してもよく、分布があってもよい。電極中の空孔率や、電極中に触媒と一緒に混在させるイオン伝導性樹脂の種類・量なども特に制限されるものではない。また疎水性化合物の含浸などに代表されるガス拡散性をコントロールするための手法なども好適に利用できる。電極を膜に接合する技術としては、膜-電極間に大きな抵抗が生じ

ないようにすることが重要であり、また膜の膨潤収縮や、ガス発生の機械的な力によって剥離や電極触媒の剥落が生じないようにすることも重要である。また、電極中に含まれるイオン交換ポリマーの種類や量にも制限はなく、パーフルオロスルホン酸ポリマーでも炭化水素系ポリマーでも、部分的にフッ素化された炭化水素系ポリマーであつてもよい。

[0148] 本発明の電解質膜・電極構造体の製造方法は、上述したように炭化水素系固体高分子電解質膜と一対の電極を接合して電解質膜・電極構造体を製造する方法であつて、炭化水素系固体高分子電解質膜中に含まれる水分量が、前記炭化水素系固体高分子電解質の最大含水量の10〜70%の範囲にある状態で前記電極とホットプレスによって接合することを特徴とするが、さらに、炭化水素系固体高分子電解質膜を、湿度および／または温度が管理された雰囲気中に保持することによって炭化水素系固体高分子電解質膜に水分を付与することが好ましい。このような好適な本発明の方法によれば、均等に水分を炭化水素系固体高分子電解質膜に導入できるため、膜全体を接合するのに適した良好な状態に加湿することが可能となり、良好に接合された電解質膜・電極構造体を再現性よく得ることが可能となる。

[0149] 本発明における電解質膜・電極構造体の作製方法において、固体高分子電解質膜に特定量の水分を含ませる手法は特に限定されるものではなく、スプレーなどを用いて水分を吹き付ける手法や湿度や温度を制御した雰囲気中に固体高分子電解質膜を保持して湿らせる方法などが良好に用いられる。中でも湿度と温度を制御した雰囲気中に固体高分子電解質膜を保持する方法は、均質かつ定量的に水分を付与することが可能であるため好ましい方法であり、この手法によると、たとえばスプレーで水分を付与する場合に問題となる再現性の少なさや、面方向に厚み方向での水分の分布を極めて低減でき、電極との接合状態が一様である優れた電解質膜・電極構造体を再現性よく作製することが可能となる。この方法は、たとえば固体高分子電解質膜を水などに浸漬処理して水分を電解質膜に付与する方法に比べて、水分付与率をコントロールすることおよび膜に均一に水分を付与することで優れている。また、固体高分子電解質膜を水蒸気ガス雰囲気中にたとえば加圧下でさらす方法に比べても、電解質膜を必要以上に膨潤させてしまわないためにも優れた方法といえる。膜を加湿

するための雰囲気としては、特に制限されるものではなく、膜の種類や特性に応じて任意に選出できる。

[0150] 本発明においては、上述した電解質膜・電極構造体を用いた燃料電池を提供することもできる。燃料電池に使用されるセパレータの種類や、燃料や酸化ガスの流速・供給方法・流路などの構造などや、運転方法、運転条件、温度分布、燃料電池の制御方法などは特に限定されるものではない。本発明における電解質膜は、耐熱性、加工性、イオン伝導性および寸法安定性に優れているため、高温での運転にも耐えることができ、作製が容易で、良好な出力を有する燃料電池を提供することができる。また、メタノールを直接燃料とする燃料電池として使用することが好ましい。

[0151] 以下、本発明を実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されることはない。

[0152] なお、各種測定は以下のように行った。

[0153] <電解質膜の乾燥重量>

5×5cmの大きさの電解質膜を50℃の真空乾燥機中で6時間真空乾燥した後、デシケータ中で室温にまで冷却し、その後直ちに測定した重量を、膜の乾燥重量(Wd)とした。

[0154] <電解質膜の含水率>

特定の水分状態にある電解質膜の含水率(Ws)は、電解質膜の表面を軽く紙ワイパー((株)クレシア製、キムワイプ(登録商標)S-200)でふき取ることで、膜表面に付着している水を取り除いた後、直ちに測定した重量をWiとすると、下記式から算出した。

[0155] $W_s = (W_i - W_d) / W_d \times 100 (\%)$

<膜の最大含水率>

まず乾燥重量(Wd)測定後のサンプルを、25℃の超純水中に8時間、時々攪拌しながら浸漬させた後取り出し、膜表面に付着する水滴をキムワイプでふき取った。その後すぐに測定した重量(Ww)から、膜の最大含水率(Wm)は、下記式より算出した。

[0156] $W_m = (W_w - W_d) / W_d \times 100 (\%)$

<ガラス転移温度>

イオン交換膜のガラス転移温度は次のようにして測定した。幅5mmの短冊状の試料をユービーエム社製の動的粘弾性測定装置(型式名:Rheogel-E4000)にチャック間距離14mmとなるようにセットし、乾燥窒素気流下で試料を4時間乾燥させた後、引張りモードで周波数10Hz、歪み0.7%、窒素気流中、測定温度範囲25〜200℃、昇温速度2℃/分、2℃毎の測定ステップで測定した際に得られたターンデルタのピーク温度とした。

[0157] <導電率(イオン伝導率)>

自作測定用プローブ(ポリテトラフルオロエチレン製)上で幅10mmの短冊状膜試料の表面に白金線(直径:0.2mm)を押し当て、80℃95%RHの恒温・恒湿オープン(株式会社ナガノ科学機械製作所、LH-20-01)中に試料を保持し、白金線間の10kHzにおける交流インピーダンスをSOLARTRON社1250FREQUENCY RESPONSE ANALYSERにより測定した。極間距離を10mmから40mmまで10mm間隔で変化させて測定し、極間距離とC-Cプロットから見積もられる抵抗測定値をプロットした勾配から以下の式により膜と白金線間の接触抵抗をキャンセルした導電率を算出した。

[0158] 導電率[S/cm] = $1 / \text{膜幅[cm]} \times \text{膜厚[cm]} \times \text{抵抗極間勾配}[\Omega / \text{cm}]$

<発電評価試験(1)>

電解質膜・電極構造体をElectrochem社製評価用燃料電池セルFC25-02SPに組み込んでセル温度80℃で、アノードおよびカソードにそれぞれ75℃の超純水で加湿した水素と空気を供給し、電流密度0.5A/cm²の放電試験を行った。測定は8時間連続運転後の電圧を読み取った。また、8時間運転後における出力電圧を初期特性とし、上記の条件で連続運転を行い、開回路電圧が初期値から0.1V低下する時間または抵抗値が初期値から10%増加するいずれかの早い時間を耐久時間として評価した。

[0159] <発電評価試験(2)>

電解質膜・電極構造体をElectrochem社製評価用燃料電池セルFC25-02SPに組み込んでセル温度40℃で、アノードに40℃に調製した2mol/lのメタノール水溶

液(1.5ml/min)を、カソードに40°Cに調整した高純度酸素ガス(80ml/min)を供給しながら放電試験を行った。

[0160] <発電評価試験(3)>

電解質膜・電極構造体をElectrochem社製評価用燃料電池セルFC25-02SPに組み込んでセル温度60°Cで、アノードに60°Cに調製した5mol/lのメタノール水溶液を、カソードに60°Cに調整した空気を供給しながら、電流密度0.1A/cm²で放電試験を行った際の電圧を調べた。

[0161] <発電評価試験(4)>

電解質膜・電極構造体をElectrochem社製の評価用燃料電池セルFC25-02SPに組み込んでセル温度40°Cで、アノードに40°Cの3mol/lのメタノール水溶液を、カソードに40°Cに調整した空気を供給し、電流密度0.1A/cm²で放電試験を行った。

[0162] <発電評価試験(5)>

上記の発電評価試験(4)で示したカソード用の電極触媒層付きガス拡散層を、アノード用としても使用し、同様の手法により電解質膜・電極構造体を作製した。セル温度80°Cで、アノードおよびカソードに、それぞれ、60°Cで加湿した水素ガスおよび酸素ガスを供給しながら電流密度1A/cm²で放電試験を行い、電圧(V)を測定した。また同条件で長期間運転しながら2時間に一度、開回路電圧を観察し、開回路電圧が初期に比べて50mV低下した時間を耐久時間として、耐久性も評価した。

[0163] <溶液粘度>

ポリマー粉末を0.5g/dlの濃度でN-メチル-2-ピロリドンに溶解し、30°Cの恒温槽中でウベローデ型粘度計を用いて粘度測定を行い、対数粘度 $\ln[t_a/t_b]/c$ で評価した(t_a は試料溶液の落下係数、 t_b は溶媒のみの落下秒数、 c はポリマー濃度)。

[0164] <吸湿率>

乾燥質量を測定したフィルム試料を密栓可能なガラス製サンプル瓶に入れ、80°C、相対湿度95%に設定した恒温・恒湿オーブン(株式会社ナガノ科学機械製作所製、LH-20-01)中に1時間入れ、サンプル取り出しと同時に密栓をして室温まで放冷

した。サンプル瓶ごと質量を測定し、乾燥質量からの質量増加から吸湿量を測定し、ポリマー合成時に設定したスルホン酸基量に対する水分子量(λ)を計算した(ポリマーに対してスルホン化反応などによりスルホン酸基を導入したポリマーの場合は、滴定により測定したスルホン酸基量を用いて計算することができる。

[0165] <滴定IEC>

100℃で1時間乾燥し、窒素雰囲気下で一晩乾燥した試料の質量をはかり、水酸化ナトリウム水溶液と攪拌処理した後、塩酸水溶液による逆滴定でイオン交換容量(IEC)を求めた。

[0166] <IEC(酸型)>

イオン交換膜に存在する酸型の官能基量を測定して、イオン交換容量(IEC)を求めた。まずサンプル調整として、サンプル片(5cm×5cm)を80℃のオーブンで窒素気流下2時間乾燥し、さらにシリカゲルを充填したデシケータ中で30分間放置冷却した後、乾燥重量を測定した(W_s)。次いで、200mlの密閉型のガラス瓶に、200mlの1mol/l塩化ナトリウム-超純水溶液と秤量済みの前記サンプルを入れ、密閉状態で、室温で24時間攪拌した。次いで、その溶液30mlを取り出し、10mMの水酸化ナトリウム水溶液(市販の水準溶液)で中和滴定し、滴定量(T)より下記式を用いて、IEC(酸型)を求めた。

[0167]
$$\text{IEC (meq/g)} = 10T / (30W_s) \times 0.2$$

(T の単位:ml、 W_s の単位:g)

なお、サンプル中のイオン性官能基量の目安となる全イオン交換容量は、サンプルを2mol/lの硫酸水溶液に一晩浸漬した後、超純水で洗浄を繰り返した後乾燥することで作製した酸型のサンプルについて、上述のイオン交換容量を求めることで行った。

[0168] <80℃での吸水率($W_{80^\circ\text{C}}$)>

3cm×3cmに切り出したサンプルを80℃、200mlの純水に4時間浸漬した後、サンプルを取り出し、すみやかにろ紙に挟んで表面の余分な水分を取り出し、秤量瓶に密封して吸水したサンプルの重量 W_1 を測定した。その後、サンプルを120℃で2時間減圧乾燥し、秤量瓶に密封して乾燥したサンプルの重量 W_2 を測定した。これら

の値から、以下の式によって、 $W_{80^{\circ}\text{C}}$ を算出した。

$$[0169] \quad W_{80^{\circ}\text{C}}[\text{重量}\%] = (W1[\text{g}] - W2[\text{g}]) / W2[\text{g}] \times 100$$

< 80°C と 25°C での吸水率比($W_{80^{\circ}\text{C}} / W_{25^{\circ}\text{C}}$) >

3cm×3cmに切り出したサンプルを 25°C 、200mlの純水に24時間浸漬した後、サンプルを取り出し、すみやかにろ紙に挟んで表面の余分な水分を取り出し、秤量瓶に密封して吸水したサンプルの重量 $W3$ を測定した。その後、サンプルを 120°C で2時間減圧乾燥し、秤量瓶に密封して乾燥したサンプルの重量 $W4$ を測定する。これらの値から、以下の式によって、 $W_{25^{\circ}\text{C}}$ を算出した。こうして得られた $W_{25^{\circ}\text{C}}$ の値と上述したようにして測定した $W_{80^{\circ}\text{C}}$ の値から、 $W_{80^{\circ}\text{C}} / W_{25^{\circ}\text{C}}$ を算出した。

$$[0170] \quad W_{25^{\circ}\text{C}}[\text{重量}\%] = (W3[\text{g}] - W4[\text{g}]) / W4[\text{g}] \times 100$$

< 25°C における、相対湿度65%と水中での体積比($V2 / V1$) >

25°C 、相対湿度65%の室内で、サンプルを3cm×3cmに切り出し厚みを測定し、体積 $V1$ を求めた。その後、サンプルを 25°C 、200mlの純水に24時間浸漬し、取り出して直ちに厚みと幅、長さを測定し、体積 $V2$ を求めた。こうして得られた各値から、 $V2 / V1$ を算出した。

[0171] < 25°C の水中で測定した引張破断強度(DT) >

短冊状に切り出したサンプルを、テンシロンUTM3を測定装置として、荷重0.5kgf、速度20mm/min、 25°C の条件で水中で引張試験を行った。破断時の応力とサンプルの厚みから破断応力を求めた。なお、サンプルの厚みは 25°C の水中で荷重を変えて厚みを測定し、荷重が0のときの厚みを外挿によって求めた値を用いた。

[0172] < メタノール透過速度およびメタノール透過係数 >

イオン交換膜の液体燃料透過速度はメタノールの透過速度として、以下の方法で測定した。 25°C に調整した5Mのメタノール水溶液(メタノール水溶液の調整には、市販の試薬特級グレードのメタノールと超純水($18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)を使用)に24時間浸漬した平均厚み $50\mu\text{m}$ のイオン交換膜(平均厚みが $48\mu\text{m}$ から $52\mu\text{m}$ の範囲に入っているものを平均厚み $50\mu\text{m}$ の膜とする)をH型セルに挟み込み、セルの片側に100mlの5Mメタノール水溶液を、他方のセルに100mlの超純水($18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)を注入し、 25°C で両側のセルを攪拌しながら、イオン交換膜を通して超純水中に拡散してく

るメタノール量をガスクロマトグラフを用いて測定することで算出した(イオン交換膜の面積は、 2.0cm^2)。なお具体的には、超純水を入れたセルのメタノール濃度変化速度[Ct] (mmol/L/s)より以下の式を用いて算出した。

$$\begin{aligned} [0173] \quad & \text{メタノール透過速度} [\text{mmol/m}^2/\text{s}] \\ & = (\text{Ct} [\text{mmol/L/s}] \times 0.1 [\text{L}]) / 2 \times 10^{-4} [\text{m}^2] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{メタノール透過係数} [\text{mmol/m/s}] \\ & = \text{メタノール透過速度} [\text{mmol/m}^2/\text{s}] \times \text{膜厚} [\text{m}] \end{aligned}$$

<引張試験>

20℃相対湿度65%での引張試験は東洋ボールドウイン製テンシロンUTMIIを、25℃水中での引張試験は東洋ボールドウイン製テンシロンUTMIIIを用いて、大きさを揃えて切り出したフィルム片を用いて測定した。

[0174] <イオン交換膜の膜厚>

イオン交換膜の厚みは、マイクロメーター(Mitutoyo 標準マイクロメーター 0-25mm 0.01mm)を用いて測定することにより求めた。測定は $5 \times 5\text{cm}$ の大きさのサンプルに対して20箇所測定し、その平均値を膜厚とした。なお測定は、室温が20℃で湿度が $30 \pm 5\text{RH}\%$ にコントロールされた測定室内で評価を行った。サンプルは、24時間以上、測定室内で静置したものを使用した。測定は $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ の大きさのサンプルに対して20箇所測定し、その平均値を厚みとした。

[0175] <膨潤率>

膨潤率は、サンプル($5\text{cm} \times 5\text{cm}$)の正確な乾燥重量(W_s)と、サンプルを70℃の超純水に2時間浸漬した後取り出し、サンプル表面に存在する余分な水滴をキムワイプ(商品名)を用いてふき取り、すぐに測定した重量(W_1)から、下記式を用いて求めた。

$$[0176] \quad \text{膨潤率}(\%) = (W_1 - W_s) / W_s \times 100(\%)$$

<実施例1>

まず、以下のようにして電解質膜を作製した。3, 3'-ジスルホ-4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン2ナトリウム塩(略号:S-DCDPS)を5.2335g(0.01065mole)、2, 6-ジクロロベンゾニトリル(略号:DCBN)を2.3323g(0.013559mole)、4, 4'-

ビフェノールを4.5086g(0.02421mole)、炭酸カリウムを3.8484g(0.02784mole)、およびモレキュラーシーブを2.61g、100ml四つ口フラスコに計り取り、窒素を流した。35mlのNMPを入れて、148℃で1時間攪拌した後、反応温度を195–200℃に上昇させて系の粘性が十分上がるのを目安に反応を続けた(約5時間)。放冷の後、沈降しているモレキュラーシーブを除いて水中にストランド状に沈殿させた。得られたポリマーは、沸騰させた超純水中で1時間洗浄した後、乾燥した。ポリマーの対数粘度は1.25を示した。ポリマー1gをNMP5mlに溶解し、ホットプレート上ガラス板に約200 μ m厚にキャストし、フィルム状になるまでNMPを留去した後、水中に一晩以上浸漬した。得られたフィルムは、2リットルの1mol/l硫酸水溶液で1時間沸騰水処理して塩をはずした後、超純水でさらに3回、1時間煮沸することで酸成分を除去した。その後、フィルムを固定した状態で、室温にて乾燥させた。

[0177] 電極は、以下のようにして作製した。デュポン社製20%ナフィオン(商品名)溶液(品番:SE-20192)に、触媒担持カーボン(カーボン:Cabot社製ValcanXC-72、白金触媒担持量:40重量%)を、触媒担持カーボンとナフィオンの重量比が2.7:1となるように加え、攪拌して触媒ペーストを調製した。この触媒ペーストを、撥水加工を施した東レ製カーボンペーパーTGPH-060に白金の付着量が0.4mg/cm²になるように塗布、乾燥して、電極(触媒層付きガス拡散層)を作製した。

[0178] 上記のように作製した電解質膜と電極との接着方法としては、電解質膜にエアークラシを用いて超純水を均一に軽く吹き付けることで水分を付与した後、触媒層を電解質膜側に向けた電極に挟み込み、130℃、8MPaで3分間ホットプレスを施すことにより作製した。発電評価試験(1)により、発電評価を行った。

[0179] <実施例2>

電解質膜に含ませる水分量のみを替えたことを除いて、実施例1と同様の手法を用いて電解質膜・電極構造体を作製した。

[0180] <実施例3>

実施例1においてS-DCDPSとDCBNの比率が23対77で合成した電解質膜を用いて実施例1と同様の手法を用いて電解質膜・電極構造体を作製した。

[0181] <実施例4>

実施例1においてS-DCDPSとDCBNの比率が62対38で合成した電解質膜を用いて実施例1と同様の手法を用いて電解質膜・電極構造体を作製した。

[0182] <実施例5>

実施例1と同様の手法で電解質膜・電極構造体を作製した後、電極の周辺部分をシール剤(株式会社スリーボンド製、TB1152)を用いてシールした。

[0183] <実施例6>

実施例1において電解質膜を加湿する際、エアスプレーで水分を直接塗布する替わりに、20℃、90RH%の環境下に20時間電解質膜をさらすことにより、均一に電解質膜を加湿したことを除いて、実施例1と同様の方法を用いて電解質膜・電極構造体を作製した。電解質膜・電極構造体を8組作製し比較したところ、再現性よく水分量を制御できることを確認した。実施例1〜5で行ったエアスプレーによる加湿では、再現性よく水分量を制御することはできていない。また本実施例によると、エアスプレーで水分を付与した電解質膜・電極構造体に比較して、良好な耐久性を示した。電解質膜が均質に加湿されているため、接合状態も均質となったことが原因と考えられる。

[0184] 実施例1〜6における、電解質膜の組成・電解質膜の特性・電極との接合条件および電解質膜・電極構造体としたときの特性を表1に示す。

[0185] [表1]

	電解質膜の組成		電解質膜の特性			接合条件		電解質膜・電極構造体の特性			備考
	S-DCDPS	DCBN	プロトン伝導度 [S・cm]	ガラス転移温度 [°C]	最大含水率 [%]	含水率比 [%]	ホットプレス条件 (温度・圧力・時間) [°C・MPa・min]	電解質膜・電極構造体の状態	発電評価(1) [V at 0.5A/cm ²]	耐久性 [hr]	
実施例1	44	56	0.19	200<	76	30	130・8・3	良好	0.71	1530	
実施例2	44	56	0.19	200<	76	64	130・8・3	良好 (少し皺有り)	0.72	1290	
実施例3	23	77	0.04	200<	23	15	130・8・3	良好	0.48	1460	
実施例4	62	38	0.38	200<	118	41	130・8・3	良好	0.73	1140	
実施例5	44	56	0.19	200<	76	22	130・8・3	良好	0.7	2000<	シール剤使用
実施例6	44	56	0.19	200<	76	35	130・8・3	特に良好	0.72	1800<	含水率の再現性良

[0186] <実施例7>

S-DCDPSを6.5411g(0.01332mole)、DCBNを1.8739g(0.01089mole)、4,4'-ビフェノールを4.5086g(0.02421mole)、炭酸カリウム3.8484g(0.02784mole)、およびモレキュラーシーブを2.61g、100ml四つ口フラスコに計り取り、窒素を流した。35mlのNMPを入れて、150℃で1時間攪拌した後、反応温度を195-200℃に上昇させて系の粘性が十分上がるのを目安に反応を続けた(約5時間)。放冷の後、沈降しているモレキュラーシーブを除いて水中にストランド状に沈殿させた。得られたポリマーは、沸騰水中で1時間洗浄した後、乾燥した。本ポリマーのスルホン酸基含有量は2.52meq/gである。本ポリマーの対数粘度は1.43を示した。

[0187] ポリマー1gをNMP5mlに溶解し、ホットプレート上ガラス板に約200 μ m厚にキャストし、フィルム状になるまでNMPを留去した後、水中に一晩以上浸漬した。得られたフィルムは、希硫酸(濃硫酸6ml、水300ml)中で1時間沸騰水処理して塩をはずした後、純水でさらに1時間煮沸することで酸成分を除去した。本フィルムのイオン伝導性を測定したところ、0.38S/cmの値を示した。滴定で求めたIECは2.31を示した。本フィルムの80℃、相対湿度95%における吸湿率(λ)は、スルホン酸基あたり水分子が9.85個の割合で含んでいるものであった。本フィルムは、熱水への浸漬、取り出しを繰り返しても形態に変化が見られない良好な寸法安定性を示した。

[0188] かかるフィルムを電解質膜として用い、以下のようにして電解質膜・電極構造体を作製した。Pt/Ru触媒担持カーボン(田中貴金属工業株式会社TEC61E54)に少量の超純水およびイソプロピルアルコールを加えて湿らせた後、デュポン社製20%ナフィオン(登録商標)溶液(品番:SE-20192)を、Pt/Ru触媒担持カーボンとナフィオンの質量比が2.5:1となるように加えた。次いで攪拌してアノード用触媒ペーストを調製した。この触媒ペーストを、ガス拡散層となる東レ製カーボンペーパーTGPH-060に白金の付着量が2mg/cm²となるようにスクリーン印刷により塗布乾燥して、アノード用電極触媒層付きカーボンペーパーを作製した。また、Pt触媒担持カーボン(田中貴金属工業株式会社TEC10V40E)に少量の超純水およびイソプロピルアルコールを加えて湿らせた後、デュポン社製20%ナフィオン(登録商標)溶液(品番:

SE-20192)を、Pt触媒担持カーボンとナフィオン(登録商標)の質量比が2.5:1となるように加え、攪拌してカソード用触媒ペーストを調製した。この触媒ペーストを、撥水加工を施した東レ社製カーボンペーパーTGPH-060に白金の付着量が $1\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布・乾燥して、カソード用電極触媒層付きカーボンペーパーを作製した。上記2種類の電極触媒付きカーボンペーパーの間に、膜試料を、電極触媒層が膜試料に接するように挟み、ホットプレス法により 130°C 、 8MPa にて3分間加圧、加熱することにより、電解質膜・電極構造体を作製した。

[0189] <実施例8〜10>

S-DCDPSとDCBNの混合比を変える以外は実施例7と同様にして、組成の異なるポリマーを合成し、評価を行った。吸湿率測定結果を表2に示す。いずれのフィルムも熱水への浸漬、取り出しを繰り返しても形態に変化が見られない良好な寸法安定性を示した。これらのフィルムを電解質膜として用いた以外は実施例7と同様にして、それぞれ実施例8〜10の電解質膜・電極構造体を作製した。実施例8で得られた電解質膜・電極構造体を用いて発電評価評価(2)を実施したところ、 100mA の電流密度において 0.32V と、良好な発電特性が得られた。また、実施例10の膜については、 30°C 、相対湿度 85% の環境下に17時間さらすことにより均一に加湿した後、実施例7と同様にプレスする電解質膜・電極構造体の製造方法も実施したところ、良好な接着状態の電解質膜・電極構造体を得られた。

[0190] [表2]

	ポリマー組成		対数 粘度 (dl/g)	スルホン酸基含有量 (meq/g)	滴定IEC (meq/g)	イオン伝導性 (S/cm)	λ
	S-DCDPS	DCBN					
実施例8	44	56	1.14	2.17	2.03	0.24	10.8
実施例9	50	50	1.25	2.36	2.19	0.26	10.4
実施例10	60	40	1.29	2.66	2.37	0.39	12.8

[0191] <実施例11および12>

実施例8において、DCBNのかわりに4, 4’-ジクロロジフェニルスルホン(DCDPS)を用いて組成の異なるポリマーを合成し、このポリマーのフィルムを電解質膜として用いて電解質膜・電極構造体を作製した。電解質膜・電極構造体を作製する前にポリマーについて行った吸湿率測定結果を表3に示す。いずれのフィルムも熱水への浸漬、取り出しを繰り返すと変形や皺の発生などが認められた。

[0192] [表3]

	ポリマー組成		対数粘度 (dl/g)	IEC (meq/g)	滴定IEC (meq/g)	イオン伝導性 (S/cm)	λ
	S-DCDPS	DCDPS					
実施例11	55	45	1.22	2.25	2.08	0.21	12.2
実施例12	60	40	1.31	2.42	2.29	0.31	14.4

[0193] <実施例13>

3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルスルホン(略号:TAS)1. 500g($5. 389 \times 10^{-3}$ mole)、テレフタル酸(略号:TPA)0. 895g($5. 389 \times 10^{-3}$ mole)、ポリリン酸(五酸化リン含量75%)20. 48g、五酸化リン16. 41gを重合容器に量り取る。窒素を流し、オイルバス上ゆっくり攪拌しながら100℃まで昇温する。100℃で1時間保持した後、150℃に昇温して1時間、200℃に昇温して4時間重合した。重合終了後放冷し、水を加えて重合物を取り出し、家庭用ミキサーを用いてpH試験紙が中性になるま

で水洗を繰り返した。得られたポリマーは80℃で終夜減圧乾燥した。ポリマーの対数粘度は、2.02を示した。このポリマー0.3gと実施例7で得られたポリマー2.7gをNMP20mlに溶解し、加熱したガラス板に約350 μ m厚にキャストし、フィルム状になるまでNMPを留去した後、水中に一晩以上浸漬した。得られたフィルムは、70℃の希硫酸(濃硫酸6ml、水300ml)中で1時間処理して塩をはずした後、純水でさらに一晩放置することで酸成分を除去した。本フィルムのスルホン酸基含有量は、2.27meq/gとなるポリマーである。本フィルムのイオン伝導性は0.26S/cmの値を示した。滴定で求めたIECは2.19を示した。本フィルムの80℃、相対湿度95%における吸湿率は、スルホン酸基あたり水分子が9.7個の割合で含んでいるものであった。本フィルムは、熱水への浸漬、取り出しを繰り返しても形態に変化が見られない良好な寸法安定性を示した。かかるイオン交換膜を電解質膜として用いた以外は実施例7と同様にして、電解質膜・電極構造体を作製した。また、本フィルムを、20℃、相対湿度90%の環境下に24時間さらすことにより均一に加湿した後、実施例7と同様にプレスする電解質膜・電極構造体の製造方法も実施したところ、良好な接着状態の電解質膜・電極構造体を得られた。

[0194] <実施例14>

S-DCDPSを45.441g(0.0925mole)、DCBNを27.092g(0.1575mole)、4,4'-ビフェノールを46.553g(0.2500mole)、炭酸カリウム38.008g(0.2750mole)、およびモレキュラーシーブを26.0g、1000ml四つ口フラスコに計り取り、窒素を流した。291mlのNMPを入れて、150℃で50分間攪拌した後、反応温度を195-200℃に上昇させて系の粘性が十分上がるのを目安に反応を続けた(約8時間)。放冷の後、沈降しているモレキュラーシーブを除いて水中にストランド状に沈殿させた。得られたポリマーは、沸騰水中で1時間洗浄した後、乾燥した。本ポリマーの対数粘度は1.34を示した。ポリマー10gをNMP30mlに溶解し、ホットプレート上ガラス板に約400 μ m厚にキャストして150℃で5時間乾燥してフィルムを得た。得られたフィルムは室温の純水に2時間浸漬した後、2mol/Lmの硫酸水溶液に1時間浸漬した。その後、洗浄水が中性になるまでフィルムを純水で洗浄し、室温に風乾して、イオン交換膜を得た。得られたイオン交換膜について評価を行った。

[0195] かかるイオン交換膜を電解質膜として用い、以下のようにして電解質膜・電極構造体を作製した。デュポン社製20%ナフィオン(登録商標)溶液(品番:SE-20192)に、市販の40%Pt触媒担持カーボン(田中貴金属工業株式会社TEC10V40E)と、少量の超純水およびイソプロピルアルコールを加えた後、均一になるまで攪拌し、触媒ペーストを調製した。この触媒ペーストを、アノード用は東レ製カーボンペーパーTGPH-060に白金の付着量が $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように、カソード用は疎水化処理した同カーボンペーパーを用いて同様に均一に塗布・乾燥して、電極触媒層付きガス拡散層を作製した。上記の電極触媒層付きガス拡散層の間に、イオン交換膜を、電極触媒層が膜に接するように挟み、ホットプレス法により 130°C 、 2MPa にて3分間加圧、加熱することにより、電解質膜・電極構造体を作製した。発電評価は発電評価試験(1)によって行った。

[0196] <実施例15, 16>

S-DCDPSとDCBNのモル比および重合時間を変えてポリマー合成を行った他は、実施例14と同様にしてイオン交換膜を得た。得られたイオン交換膜について評価を行った。かかるイオン交換膜を電解質膜として用い、実施例14と同様にして、電解質膜・電極構造体をそれぞれ作製した。

[0197] <比較例1, 2>

DCBNの代わりに、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン(略号:DCDPS)を用い、S-DCDPSとDCDPSのモル比、およびキャスト厚みを変更した他は、実施例15と同様にして公知の構造で炭化水素系イオン交換膜を作製し、これを電解質膜として用いた電解質膜・電極構造体をそれぞれ作製した。電解質膜・電極構造体を作製する前にイオン交換膜についてそれぞれ評価を行ったところ、比較例1, 2のイオン交換膜は 80°C の水に浸漬すると著しく膨潤して膜の形態をとどめず吸水率が測定できなかったため、 80°C での吸水率を ∞ とした。

[0198] <比較例3>

市販のパーフルオロスルホン酸系イオン交換膜であるナフィオン(登録商標)112を電解質膜として用いて電解質膜・電極構造体を作製した。電解質膜・電極構造体を作製する前にナフィオン(登録商標)112について各種評価を行ったところ、水中で

の引張試験において測定範囲内で破断しなかったため、DTが測定できなかった。

[0199] 実施例14〜16および比較例1〜3で作製したイオン交換膜に関する評価結果を表4〜表6に示す。

[0200] [表4]

	モノマー(モル比)			重合 時間	対数 粘度	膜厚 [μm]	導電率 [S/cm]	イオン 交換容量	DT [MPa]	135- 55×IEC
	S-DCDPS	DCBN	DCDPS							
実施例14	0.37	0.63		8	1.36	43	0.19	1.82	41	35
実施例15	0.432	0.568		11	1.41	41	0.24	2.04	31	23
実施例16	0.542	0.458		15	1.38	42	0.37	2.3	13	9
比較例1	0.641		0.359	32	1.21	44	0.31	2.26	8	11
比較例2	0.719		0.281	42	1.34	42	0.38	2.34	4	6
比較例3	ナフイオン(商品名)112				-	48	0.18	0.9	測定不能	-

[0201] [表5]

	W80°C[重量%]	4.0 × (IEC) ^{5.1}	W20°C[重量%]	W80/W20°C	1.27 × IEC-0.78	発電評価(1)	
						初期特性[V]	耐久時間(hr)
実施例14	60	100	48	1.25	1.53	0.68	1000以上
実施例15	85	201	61	1.39	1.81	0.71	519
実施例16	216	418	111	1.95	2.14	0.73	154
比較例1	∞	376	123	∞	2.09	0.7	28
比較例2	∞	465	292	∞	2.19	0.69	13
比較例3	16	1.4	14	-	0.36	0.7	1000以上

[0202] [表6]

	V1[cm ³]	V2[cm ³]	V2/V1	1.05 × IEC-0.38	初期特性[V]	耐久時間(hr)
実施例14	0.039	0.054	1.4	1.53	0.68	1000以上
実施例15	0.037	0.053	1.44	1.76	0.71	519
実施例16	0.038	0.057	1.51	2.04	0.73	154
比較例1	0.04	∞	∞	1.99	0.7	28
比較例2	0.038	∞	∞	2.08	0.69	13
比較例3	0.043	0.056	1.3	—	0.7	1000以上

[0203] <実施例17>

S-DCDPSを3.330g(0.00678mole)、DCBNを2.0083g(0.01743mole)、4,4'-ビフェノールを4.5080g(0.02421mole)、炭酸カリウム3.8484g(0.02784mole)、およびモレキュラーシーブを2.61g、100ml四つ口フラスコに計り取り、窒素を流した。35mlのNMPを入れて、150℃で1時間攪拌した後、反応温度を195-200℃に上昇させて系の粘性が十分上がるのを目安に反応を続けた(約5時間)。放冷の後、沈降しているモレキュラーシーブを除いて水中にストランド状に沈殿させた。得られたポリマーは、沸騰水中で1時間洗浄した後、乾燥した。本ポリマーの対数粘度は1.08を示した。

[0204] ポリマー1gをNMP5mlに溶解し、ホットプレート上ガラス板に約200 μ m厚にキャストし、フィルム状になるまでNMPを留去した後、水中に一晩以上浸漬した。得られたフィルムは、希硫酸(濃硫酸6ml、水300ml)中で1時間沸騰水処理して塩をはずした後、純水でさらに1時間煮沸することで酸成分を除去した。本フィルムのイオン伝導性を測定したところ、0.22S/cmの値を示した。滴定で求めたIECは1.44を示した。本フィルムの引張試験結果を表7に示す。本フィルムは、熱水への浸漬、取り出しを繰り返しても形態に変化が見られない良好な寸法安定性を示した。またフィルムのメタノール透過速度は、3.33mmol/m²・secを示した。このフィルムを電解質膜として用いた以外は実施例7と同様にして、電解質膜・電極構造体を作製した。電解質膜・電極構造体について発電評価試験(2)を実施したところ、100mAの電流密度において0.31Vと、良好な発電特性が得られた。

[0205] <実施例18～21>

S-DCDPSとDCBNの混合比を変える以外は実施例17と同様にして、組成の異なるポリマーを合成し、このポリマーのフィルムを電解質膜として用い、電解質膜・電極構造体をそれぞれ作製した。電解質膜・電極構造体を作製する前にフィルムについて引張試験を行った結果を表7に示す。いずれのフィルムも熱水への浸漬、取り出しを繰り返しても形態に変化が見られない良好な寸法安定性を示した。このフィルムを電解質膜として用いた以外は実施例7と同様にして、それぞれ電解質膜・電極構造体を作製した。

[0206] [表7]

	ポリマー組成		対数粘度 (dl/g)	IEC (meq/g)	イオン伝導性 (S/cm)	20℃、相対湿度65%		25℃水中	
	S-D CDPS	DCBN				弾性率 (MPa)	強度 (MPa)	弾性率 (MPa)	強度 (MPa)
実施例17	28	72	1.08	1.44	0.07	1462	57	378	73
実施例18	23	77	1.01	1.24	0.04	1724	79	480	80
実施例19	33	67	1.63	1.6	0.12	1638	78	252	50
実施例20	38	62	1.03	1.85	0.22	1494	49	265	44
実施例21	44	56	1.03	2.04	0.22	1398	61	250	33

[0207] <比較例4, 5>

S-D CDPSとDCBNの混合比を変える以外は実施例18と同様にして、組成の異なるポリマーを合成し、このポリマーのフィルムを電解質膜として用いて電解質膜・電極構造体を作製した。電解質膜・電極構造体を作製する前にフィルムについて行っ

た引張試験の結果を表8に示す。いずれのフィルムも熱水への浸漬、取り出しを繰り返すと形態に崩れが認められた。

[0208] [表8]

	ポリマー組成		対数粘度(dI/g)	IEC(meq/g)	イオン伝導性 (S/cm)	20℃、相対湿度65%		25℃水中	
	S-DCDPS	DCBN				弾性率 (MPa)	強度 (MPa)	弾性率 (MPa)	強度 (MPa)
比較例4	65	35	0.81	2.52	0.41	1223	52	45	14
比較例5	70	30	1.65	2.66	0.42	898	47	35	9

[0209] <実施例22>

実施例17において、モノマーとして4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン0. 1410g (0. 00064mole)とビス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン0. 1657g (0. 00064mole)を追加して、同様に重合を行った。得られたポリマーの対数粘度は1. 25を示した。ポリマー1gをNMP5mlに溶解し、ホットプレート上ガラス板に約200 μ m厚にキャストし、フィルム状になるまでNMPを留去した後、水中に一晩以上浸漬し、さらに紫外線ランプ照射1時間処理した。得られたフィルムは、希硫酸(濃硫酸6ml、水300ml)中で1時間沸騰水処理して塩をはずした後、純水でさらに1時間煮沸することで酸成分を除去した。本フィルムのイオン伝導性を測定したところ、0. 07S/cmの値を示した。滴定で求めたIECは1. 39を示した。本フィルムの引張試験結果を表9に示す。本フィルムは、熱水への浸漬、取り出しを繰り返しても形態に変化が見られない良好な寸法安定性を示した。このフィルムを電解質膜として用いた以外は実施例7と同様にして、それぞれ電解質膜・電極構造体を作製した。また、本フィルムを、20°C、相対湿度90%の環境下に20時間さらすことにより均一に加湿した後、実施例7と同様にプレスする電解質膜・電極構造体の製造方法も実施したところ、良好な接着状態の電解質膜・電極構造体を得られた。

[0210] [表9]

	対数粘度 (dl/g)	IEC (meq/g)	イオン伝導性 (S/cm)	20℃、相対湿度65%		25℃水中	
				弾性率 (MPa)	強度 (MPa)	弾性率 (MPa)	強度 (MPa)
実施例22	1.25	1.39	0.07	1489	58	374	52

[0211] <実施例23>

S-DCDPSを4. 519g(0. 00920mole)、DCBNを2. 5817g(0. 01501mole)、4, 4'-ビフェノールを4. 5077g(0. 02421mole)、炭酸カリウム3. 8484g(0. 02784mole)、およびモレキュラーシーブを2. 61g、100ml四つ口フラスコに計り取り、窒素を流した。35mlのNMPを入れて、150℃で1時間攪拌した後、反応温度を195-200℃に上昇させて系の粘性が十分上がるのを目安に反応を続けた(約5時間)。放冷の後、沈降しているモレキュラーシーブを除いて水中にストランド状に沈殿させた。得られたポリマーは、沸騰水中で1時間洗浄した後、乾燥した。本ポリマーの対数粘度は1. 03を示した。

[0212] ポリマー1gをNMP5mlに溶解し、ホットプレート上ガラス板に約200 μ m厚にキャストし、フィルム状になるまでNMPを留去した後、水中に一晩以上浸漬した。得られたフィルムは、希硫酸(濃硫酸6ml、水300ml)中で1時間沸騰水処理して塩をはずした後、純水でさらに1時間煮沸することで酸成分を除去した。本フィルムのイオン伝導性を測定したところ、0.22S/cmの値を示した。滴定で求めたIECは1.85を示した。本フィルムの引張試験結果を表10に示す。本フィルムは、熱水への浸漬、取り出しを繰り返しても形態に変化が見られない良好な寸法安定性を示した。このフィルムのメタノール透過速度は、6.21mmol/m²·secを示した。このフィルムを電解質膜として用いた以外は実施例7と同様にして、電解質膜・電極構造体を作製した。発電評価試験(2)を実施したところ、100mAの電流密度において0.35Vと、良好な発電特性が得られた。また、本フィルムを、20℃、相対湿度90%の環境下に20時間さらすことにより均一に加湿した後、実施例7と同様にプレスする電解質膜・電極構造体の製造方法も実施したところ、良好な接着状態の電解質膜・電極構造体を得られた。こうして作製した電解質膜・電極構造体に発電評価試験(2)を実施したところ、100mAの電流密度において0.41Vと、良好な発電特性が得られた。

[0213] <実施例24～29>

S-DCDPSとDCBNの混合比を変える以外は実施例23と同様にして、組成の異なるポリマーを合成し、引張試験を行った結果を表10に示す。いずれのフィルムも熱水への浸漬、取り出しを繰り返し行っても形態に変化が見られない良好な寸法安定性を示した。このフィルムを電解質膜として用いた以外は実施例7と同様にして、それぞれ電解質膜・電極構造体を作製した。

[0214] [表10]

	ポリマー組成		対数粘度 (dl/g)	IEC(meq/g)	イオン伝導性 (S/cm)	20°C、相対湿度65%				25°C水中				伸度差(%)
	S-DC DPS	DCBN				弾性率 (MPa)	強度 (MPa)	伸度 (%)	弾性率 (MPa)	強度 (MPa)	伸度 (%)	弾性率 (MPa)	強度 (MPa)	
実施例23	38	62	1.03	1.85	0.22	1494	49	82	288	39	174			92
実施例24	23	77	1.01	1.24	0.04	1724	79	71	480	80	181			110
実施例25	28	72	1.08	1.44	0.07	1462	57	64	356	58	212			148
実施例26	33	67	1.63	1.6	0.12	1149	63	83	290	56	232			149
実施例27	44	56	1.03	2.04	0.22	1398	61	71	250	33	153			82
実施例28	50	50	1.26	2.21	0.25	1437	57	102	152	23	161			59
実施例29	60	40	1.08	2.48	0.39	1335	61	109	75	14	153			44

[0215] <比較例6>

S-DCDPSとDCBNの混合比を変える以外は実施例23と同様にして、組成の異なるポリマーを合成し、このポリマーのフィルムを電解質膜として用いて電解質膜・電極構造体を作製した。電解質膜・電極構造体を作製する前にフィルムについて引張試験を行った結果を表11に示す。得られたフィルムは熱水への浸漬、取り出しを繰り返すと形態に崩れが認められた。

[0216] [表11]

	ポリマー組成		対数粘度 (dl/g)	IEC (meq/g)	イオン伝導性 (S/cm)	20℃、相対湿度65%				25℃水中				伸度差(%)
	S-DC DPS	DCBN				弾性率 (MPa)	強度 (MPa)	伸度 (%)	弾性率 (MPa)	強度 (MPa)	伸度 (%)			
比較例6	70	30	1.65	2.66	0.42	898	47	96	35	9	276	180		

[0217] <実施例30>

実施例23において、モノマーとして4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン0. 1410g (0. 00064mole)とビス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン0. 1657g (0. 00064mole)を追加して、同様に重合を行った。得られたポリマーの対数粘度は1. 13を示した。ポリマー1gをNMP5mlに溶解し、ホットプレート上ガラス板に約200 μ m厚にキャストし、フィルム状になるまでNMPを留去した後、水中に一晩以上浸漬し、さらに紫外線ランプ照射1時間処理した。得られたフィルムは、希硫酸(濃硫酸6ml、水300ml)中で1時間沸騰水処理して塩をはずした後、純水でさらに1時間煮沸することで酸成分を除去した。本フィルムのイオン伝導性を測定したところ、0. 20S/cmの値を示した。滴定で求めたIECは1. 80を示した。本フィルムの引張試験結果を表12に示す。本フィルムは、熱水への浸漬、取り出しを繰り返しても形態に変化が見られない良好な寸法安定性を示した。このフィルムを電解質膜として用いた以外は実施例7と同様にして、それぞれ電解質膜・電極構造体を作製した。

[0218] [表12]

	対数粘度 (dl/g)	IEC(meq/g)	イオン伝導 性(S/cm)	20℃、相対湿度65%		25℃水中		伸度 (%)	伸度差(%)
				弾性率 (MPa)	強度 (MPa)	弾性率 (MPa)	強度 (MPa)		
実施例30	1.13	1.8	0.2	1494	43	293	36	131	72

[0219] <実施例31>

モル比で1. 00:2. 01:3. 01:3. 37となるように、S-DCDPS、DCBN、4, 4'-
ビフェノール、炭酸カリウムの混合物を調整し、その混合物15gをモレキュラーシーブ

3. 50gと共に100ml四つ口フラスコに計り取り、窒素を流した。溶媒としてはNMPを使用した。150℃で1時間攪拌した後、反応温度を190–195℃に上昇させて系の粘性が十分上がるのを目安に反応を続けた(約6時間)。放冷の後、沈降しているモレキュラーシーブを除いて水中にストランド状に沈殿させた。得られたポリマーは、沸騰させた超純水中で1時間洗浄した後、乾燥した。ポリマーの26%NMP溶液を調整した。流延法によってポリマー溶液を薄く引き延ばし、90℃次いで150℃で5時間乾燥することでフィルムを作製した。次いで、2mol/lの硫酸水溶液中に2時間浸漬し、水洗5回後、枠に固定した状態で室温で乾燥し、グリーンフィルムを得た。このグリーンフィルムを90℃の15%メタノール水溶液(密閉系)で10時間処理した後、水洗・乾燥することでイオン交換膜を作製した。

[0220] 得られたイオン交換膜を電解質膜として用いて、次のようにして電解質膜・電極構造体を作製した。まず、デュポン社製20%ナフィオン(登録商標)溶液に、市販の54%白金/ルテニウム触媒担持カーボン(田中貴金属工業株式会社)と、少量の超純水およびイソプロパノールを、均一になるまで攪拌し、触媒ペーストを調製した。この触媒ペーストを、東レ製カーボンペーパーTGPH-060に白金の付着量が1.8mg/cm²になるように均一に塗布・乾燥して、アノード用の電極触媒層付きガス拡散層を作製した。また、同様の手法で、白金/ルテニウム触媒担持カーボンに替えて市販の40%白金触媒担持カーボンを用いて、疎水化したカーボンペーパー上に電極触媒層を形成することで、カソード用の電極触媒層付きガス拡散層を作製した(0.9mg-白金/cm²)。上記2種類の電極触媒層付きガス拡散層の間に、イオン交換膜を、電極触媒層が膜に接するように挟み、ホットプレス法により135℃、2MPaにて3分間加圧、加熱することにより、電解質膜・電極構造体を作製した。発電評価は発電評価試験(3)により行った。

[0221] <実施例32>

グリーンフィルムを80℃の水中で10時間処理したことを除いて実施例31の手法によりイオン交換膜を作製し、これを電解質膜として用いて電解質膜・電極構造体を作製した。

[0222] <実施例33>

グリーンフィルムを105℃の水中(加圧系)で1時間処理したことを除いて実施例31の手法によりイオン交換膜を作製し、これを電解質膜として用いて電解質膜・電極構造体を作製した。

[0223] <実施例34>

2, 6-ジクロロベンゾニトリルの代わりに4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンを用いたことを除いて、実施例31の手法によりイオン交換膜を作製し、これを電解質膜として用いて電解質膜・電極構造体を作製した。

[0224] <実施例35>

S-DCDPS、DCBN、4, 4'-ビフェノール、炭酸カリウムのモル比を1.00:1.50:2.50:3.02となるように仕込んだこと、およびグリーンフィルムをメタノール水溶液で処理しなかったことを除いて、実施例31の手法でイオン交換膜を作製し、これを電解質膜として用いて電解質膜・電極構造体を作製した。

[0225] <実施例36>

グリーンフィルムをメタノール水溶液で処理しなかったことを除いて実施例34の手法でイオン交換膜を作製し、これを電解質膜として用いて電解質膜・電極構造体を作製した。

[0226] 実施例31〜36の物性評価結果を表13に示す。

[0227] [表13]

	イオン交換膜としての物性					安定性評価	発電評価(3)	
	膜厚 [μm]	IEC(酸型) [meq/g]	イオン伝 導率 [S/cm]	膨潤率 [%]	メタノール透 過速度 [mmol/m ² /s]	メタノール透 過係数 [mmol/m/s]	電池性能(3時間) [V at 0.1A/cm ²]	電池性能(50時 間) [V at 0.1A/cm ²]
実施例31	154	1.64	0.18	52	1.95	3.00×10^{-4}	0.44	0.43
実施例32	150	1.63	0.2	53	1.9	2.85×10^{-4}	0.47	0.46
実施例33	148	1.66	0.19	57	2.17	3.21×10^{-4}	0.44	0.44
実施例34	150	1.61	0.19	72	3.63	5.45×10^{-4}	0.39	0.35
実施例35	152	1.93	0.21	55	2.11	3.21×10^{-4}	0.44	0.29
実施例36	148	1.63	0.15	50	2	3.54×10^{-4}	0.35	0.27

[0228] <実施例37>

モル比で1.00:1.02:2.02:2.25となるように、S-DCDPS、DCBN、4,4'-ビフェノール、炭酸カリウムを混合し、その15gとモレキュラーシーブ2.71gを溶媒であるNMPと共に100ml四つ口フラスコに計り取り、窒素を流した。148℃で1時間攪拌した後、反応温度を180-200℃に上昇させて系の粘性が十分上がるのを目安に反応を続けた(約6.5時間)。放冷の後、沈降しているモレキュラーシーブを除いて水中にストランド状に沈殿させた。得られたポリマーは、沸騰させた超純水中で1時間洗浄した後、乾燥した。ポリマーの28%NMP溶液を調整した。流延法によってポリマー溶液を薄く引き延ばし、100℃次いで145℃で4時間乾燥した。次いで2mol/lの硫酸水溶液中に2時間浸漬し、水洗5回後、枠に固定した状態で室温で乾燥することによりグリーンフィルムを作製した。80℃以下の温度となるまで窒素オーブン中で放置した後、フィルムを取り出した。次いで水洗処理を3回実施し、枠に固定した状態から室温で乾燥することにより、イオン交換膜を作製した。

[0229] 得られたイオン交換膜を用いて、以下のようにして電解質膜・電極構造体を作製した。デュポン社製20%ナフィオン(商品名)溶液に、市販の54%白金/ルテニウム触媒担持カーボン(田中貴金属工業株式会社製)と、少量の超純水およびイソプロパノールを混合してから、均一になる攪拌することで、触媒ペーストを調製した。この触媒ペーストを、東レ製カーボンペーパーTGPH-060に白金の付着量が $2\text{mg}/\text{cm}^2$ になるように均一に塗布・乾燥して、アノード用の電極触媒層付きガス拡散層を作製した。また、同様の手法で、白金/ルテニウム触媒担持カーボンに替えて市販の40%白金触媒担持カーボン(田中貴金属工業株式会社)を用いて、疎水化したカーボンペーパー上に電極触媒層を形成することで、カソード用の電極触媒層付きガス拡散層を作製した(1mg -白金/ cm^2)。上記2種類の電極触媒層付きガス拡散層の間に、イオン交換膜を、電極触媒層がイオン交換膜に接するように挟み、ホットプレス法により135℃、2MPaにて5分間加圧、加熱することにより、電解質膜・電極構造体を作製した。発電評価は発電評価試験(4)および(5)により行った。

[0230] <実施例38>

S-DCDPS、DCBN、4,4'-ビフェノール、炭酸カリウムのモル比を、1.00:0.2

5:1. 25:1. 46で仕込んだことを除いて、実施例37の手法で処理することによって、イオン交換膜を作製し、これを電解質膜として用いて電解質膜・電極構造体を作製した。

[0231] <実施例39>

グリーンフィルムの熱処理温度を200℃で行ったことを除いて、実施例38の手法で処理することにより、イオン交換膜を作製し、これを電解質膜として用いて電解質膜・電極構造体を作製した。

[0232] <実施例40>

厚みの異なるグリーンフィルムを用いたことを除いて、実施例37の手法で処理することによって、イオン交換膜を作製し、これを電解質膜として用いて電解質膜・電極構造体を作製した。

[0233] 実施例37〜40の物性評価を表14に示す。

[0234] [表14]

	グリーンフィルム	イオン交換膜としての物性							発電評価(4)		発電評価(5)	
		IEC(酸型) [meq/g]	膜厚 [μm]	IEC(酸型) [meq/g]	イオン伝導率 [S/cm]	膨潤率 [%]	メタノール透過速度 [mmol/m ² /s]	メタノール透過係数 [mmol/m/s]	電池性能 [V at 0.1A/cm ²]	電池性能 [V at 1A/cm ²]	耐久性 [hr]	
実施例37	2.2	87	1.92	0.15	34	3.21	2.79×10^{-4}	0.35	0.52	500以上		
実施例38	3.12	95	2.63	0.37	76	3.9	3.70×10^{-4}	0.32	0.65	500以上		
実施例39	3.11	92	2.35	0.27	45	3.75	3.45×10^{-4}	0.31	0.62	500以上		
実施例40	2.21	175	1.88	0.12	28	1.59	2.78×10^{-4}	0.38	0.42	500以上		

[0235] 実施例37において、得られたイオン交換膜を20℃、相対湿度90%の環境下に20時間さらすことにより均一に加湿した後、プレス工程に供する電解質膜・電極構造体の製造方法も実施したところ、さらに良好な接着状態の電解質膜・電極構造体を得られた。

[0236] <実施例41>

モル比で1.00:2.04:3.04:3.57となるように、S-DCDPS、DCBN、4,4'-ビフェノール、炭酸カリウムを混合した。その混合物14gをモレキュラーシーブ2.90gと溶媒であるNMPと共に100ml四つ口フラスコに計り取り、窒素を流した。145℃で1時間攪拌した後、反応温度を190-200℃に上昇させて系の粘性が十分上がるのを目安に反応を続けた(約7時間)。放冷の後、沈降しているモレキュラーシーブを除いて水中にストランド状に沈殿させた。得られたポリマーは、沸騰させた超純水中で1時間洗浄した後、乾燥した。ポリマーの24%NMP溶液を調整した。流延法によってポリマー溶液を薄く引き延ばし、95℃次いで150℃で4時間乾燥することでグリーンフィルムを作製した。グリーンフィルムを250℃の窒素オーブン中で2時間乾燥することによって熱処理を施したフィルムを作製した。100℃以下の温度となるまで、窒素オーブン中で放置した後、フィルムを取り出し、次いで、2mol/lの硫酸水溶液中に2時間浸漬し、水洗5回後、枠に固定した状態で室温で乾燥することにより、イオン交換膜を作製し、これを電解質膜として用いて実施例37と同様にして電解質膜・電極構造体を作製した。発電評価は発電評価試験(4)および(5)により行った。

[0237] <実施例42>

グリーンフィルムを300℃で熱処理したことを除いて、実施例41の手法で処理することによって、イオン交換膜を作製し、これを電解質膜として用いて電解質膜・電極構造体を作製した。

[0238] <実施例43>

グリーンフィルムを370℃で30分間処理したことを除いて、実施例41の手法で処理することによって、イオン交換膜を作製し、これを電解質膜として用いて電解質膜・電極構造体を作製した。処理前後でIRスペクトルを測定した結果、シアノ基によると考えられるピーク強度が幾分低下し、新たにトリアジン環に由来すると考えられるピーク

がわずかではあるが観察された。シアノ基の一部が架橋し、トリアジン環を形成したものと推定される。

[0239] <実施例44>

厚みの異なるグリーンフィルムを用いたことを除いて、実施例42の手法で処理することによって、イオン交換膜を作製し、これを電解質膜として用いて電解質膜・電極構造体を作製した。

[0240] <実施例45>

グリーンフィルムの熱処理をしなかったことを除いて実施例41の手法でイオン交換膜を作製し、これを電解質膜として用いて電解質膜・電極構造体を作製した。

[0241] <実施例46>

グリーンフィルムの熱処理をしなかったことを除いて実施例44の手法でイオン交換膜を作製し、これを電解質膜として用いて電解質膜・電極構造体を作製した。

[0242] 実施例41～46の物性評価結果を表15に示す。

[0243] [表15]

	イオン伝導膜としての物性						発電評価(4)		発電評価(5)	
	膜厚 [μm]	IEC(酸型) [meq/g]	イオン伝 導率 [S/cm]	膨潤率 [%]	メタノール透 過速度 [mmol/m ² /s]	メタノール透 過係数 [mmol/m/s]	電池性能 [V at 0.1A/cm ²]	電池性能 開回路電圧 [V at 0A/cm ²]	耐久性 [hr]	
実施例41	107	1.62	0.16	35	1.7	1.82×10^{-4}	0.33	1.05	2000以上	
実施例42	105	1.64	0.15	36	1.65	1.73×10^{-4}	0.35	1.03	2000以上	
実施例43	98	1.65	0.15	27	1.24	1.21×10^{-4}	0.41	1.04	2000以上	
実施例44	180	1.63	0.14	38	1.29	2.32×10^{-4}	0.34	1.02	2000以上	
実施例45	116	1.62	0.15	53	2.88	3.34×10^{-4}	0.14	0.99	845	
実施例46	193	1.63	0.15	69	2.59	5.00×10^{-4}	0.15	1.01	1355	

[0244] 実施例41のイオン交換膜の方が、実施例45のイオン交換膜よりも薄く、また実施例44のイオン交換膜の方が実施例46のイオン交換膜よりも薄い。このことは、実施例の熱処理により、膜がより緻密なものとなっているためと考えられる。同時に、より密な膜となったため、膜の膨潤も少なく、これがメタノール透過係数から見積もられる、液体燃料やガスなどのクロスリークが小さくなった理由と推定される。そのようなプラスの効果に加えて、実施例の熱処理を行ったとしても、燃料電池用のイオン交換膜としても一つの重要な因子であるイオン伝導率は低下していない。それは、実施例43の最も強い熱処理を行った膜でも同様の傾向にあり、かえって膨潤やメタノールの透過を低く抑えられる特徴が強く現れるため最も良好なイオン交換膜となっている。その結果、燃料電池とした際の発電性能も実施例の膜の方が電圧が高いことから、実施例45、46の膜よりも優れていることが分かる。耐久性に関しても、実施例の膜の方が良好であり、このことは、劣化の原因となっているクロスリークを抑える性能に優れているためであると考えられる。

[0245] 実施例41において、得られたイオン交換膜を25℃、相対湿度90%の環境下に17時間さらすことにより均一に加湿して最大含水量(37%)の33%の含水状態とした膜をプレス工程に供する電解質膜・電極構造体の製造方法も実施したところ、さらに良好な接着状態の電解質膜・電極構造体を得られた。

産業上の利用可能性

[0246] 本発明の電解質膜・電極構造体により、信頼性・耐久性に優れた炭化水素系電解質膜を用いた燃料電池を提供できる。

請求の範囲

- [1] 炭化水素系固体高分子電解質膜を一对の電極で挟んでなる電解質膜・電極構造体において、電解質膜の乾燥状態におけるガラス転移温度が160℃以上であり、かつ、電解質膜の最大含水率が10%から120%の範囲である、電解質膜・電極構造体。
- [2] 前記一对の電極は、その周縁部がシール部材で形成されていることを特徴とする請求項1に記載の電解質膜・電極構造体。
- [3] イオン交換容量(IEC)が1.0〜3.0meq/gの範囲にある炭化水素系イオン交換膜であって、80℃、相対湿度95%の雰囲気下で測定した導電率が0.01S/cm以上を示し、80℃における吸水率(W80℃)と、25℃における吸水率(W25℃)と、イオン交換容量(IEC)とが、下記式(1)で表される式を満たす電解質膜を用いたことを特徴とする請求項1に記載の電解質膜・電極構造体。
- $$(W80^{\circ}\text{C}/W25^{\circ}\text{C}) \leq (\text{IEC}) + 0.05 \quad (\text{式(1)})$$
- W80℃:80℃における吸水率(重量%)
- W25℃:25℃における吸水率(重量%)
- IEC:イオン交換容量(meq/g)
- [4] スルホン酸基含有量(ポリマー構造に基づくイオン交換容量)が2.0meq/g以上の炭化水素系固体高分子であり、80℃、相対湿度95%の雰囲気下でのスルホン酸基あたりの水分子数としての吸湿率(λ)が、(スルホン酸基含有量)×6-2の関係式よりも小さい値を示すスルホン酸基含有炭化水素系固体高分子化合物を含有する電解質膜を用いたことを特徴とする請求項3に記載の電解質膜・電極構造体。
- [5] イオン交換容量が1.0〜3.0meq/gの範囲にある炭化水素系イオン交換膜であって、80℃、相対湿度95%の雰囲気下で測定した導電率が0.01S/cm以上を示し、80℃における吸水率(W80℃)と、イオン交換容量とが下記式(2)で表される式を満たす電解質膜を用いたことを特徴とする請求項3に記載の電解質膜・電極構造体。

$$W80^{\circ}\text{C} < 4.0 \times (\text{IEC})^{5.1} \quad (\text{式(2)})$$

W80℃:80℃における吸水率(重量%)

IEC:イオン交換容量(meq/g)

- [6] イオン交換容量が1.0～3.0meq/gの範囲にある炭化水素系イオン交換膜であって、80℃、相対湿度95%の雰囲気下で測定した導電率が0.01S/cm以上を示し、80℃における吸水率(W80℃)と、25℃における吸水率(W25℃)と、イオン交換容量とが、下記式(3)で表される式を満たす電解質膜を用いたことを特徴とする請求項3に記載の電解質膜・電極構造体。

$$(W80^{\circ}\text{C}/W25^{\circ}\text{C}) \leq 1.27 \times (\text{IEC}) - 0.78 \quad (\text{式}(3))$$

W80℃:80℃における吸水率(重量%)

W25℃:25℃における吸水率(重量%)

IEC:イオン交換容量(meq/g)

- [7] イオン交換容量が1.0～3.0meq/gの範囲にある炭化水素系イオン交換膜であって、80℃、相対湿度95%の雰囲気下で測定した導電率が0.01S/cm以上を示し、25℃、相対湿度65%における体積(V1)と、25℃の水に浸漬したときの体積(V2)と、イオン交換容量とが、下記式(4)で表される式を満たす電解質膜を用いたことを特徴とする、請求項3に記載の電解質膜・電極構造体。

$$(V2/V1) \leq 1.05 \times (\text{IEC}) - 0.38 \quad \text{式}(4)$$

V1:25℃、相対湿度65%における体積(cm³)

V2:25℃水中における体積(cm³)

IEC:イオン交換容量(meq/g)

- [8] イオン交換容量が1.0～3.0meq/gの範囲にある炭化水素系イオン交換膜であって、80℃、相対湿度95%の雰囲気下で測定した導電率が0.01S/cm以上を示し、25℃の水中で測定した引張破断強度(DT)と、イオン交換容量とが、下記式(5)で表される式を満たす電解質膜を用いたことを特徴とする、請求項1に記載の電解質膜・電極構造体。

$$DT \geq 135 - 55 \times (\text{IEC}) \quad \text{式}(5)$$

DT:引張破断強度(MPa)

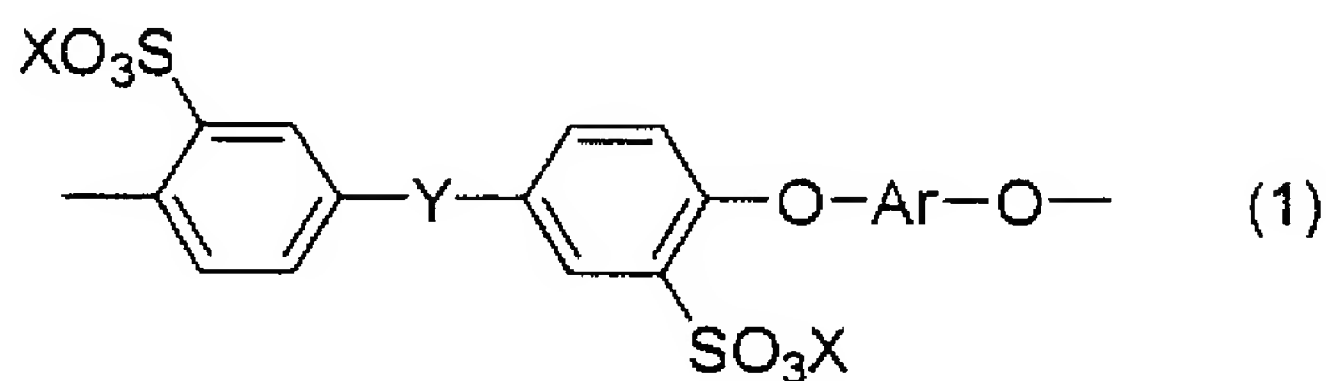
IEC:イオン交換容量(meq/g)

- [9] 実質的に単一化合物から構成される炭化水素系イオン交換膜であって、20℃、相

対湿度65%の雰囲気下での引張強度が40MPa以上であるとともに、25℃の水中で測定した引張強度が30MPa以上である電解質膜を用いたことを特徴とする、請求項8に記載の電解質膜・電極構造体。

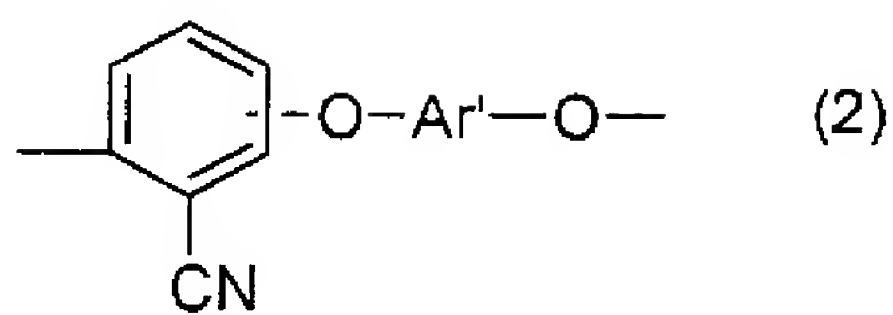
- [10] 実質的に単一化合物から構成される炭化水素系イオン交換膜であって、20℃、相対湿度65%の雰囲気下での引張強度が40MPa以上であるとともに、25℃の水中で測定した引張伸度と20℃、相対湿度65%の雰囲気下で測定した引張伸度の差が150%以下の値である電解質膜を用いたことを特徴とする、請求項8に記載の電解質膜・電極構造体。
- [11] 液体燃料を使用する燃料電池用の非パーフルオロカーボンスルホン酸系の炭化水素系イオン交換膜であって、該イオン交換膜を80℃の5mol/lメタノール水溶液に20時間浸漬した前後で測定したメタノール透過係数の差が20%以下である電解質膜を用いたことを特徴とする、請求項1に記載の電解質膜・電極構造体。
- [12] 液体燃料を使用する燃料電池用の非パーフルオロカーボンスルホン酸系の炭化水素系イオン交換膜であって、該イオン交換膜を80℃の5mol/lメタノール水溶液に20時間浸漬した前後で測定したメタノール透過係数の差が20%以下であり、80℃以上の溶媒に含浸する処理を施した電解質膜を用いたことを特徴とする、請求項11に記載の電解質膜・電極構造体。
- [13] 電解質膜を形成する有機高分子として、一般式(1)で表される構成成分および一般式(2)で表される構成成分を含むポリアリーレンエーテル系化合物を用いたことを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載の電解質膜・電極構造体。

[化8]



(一般式(1)中、Arは2価の芳香族基、Yはスルホン基またはケトン基、XはHまたは1価のカチオン基を示す。)

[化9]



(一般式(2)中、Ar'は2価の芳香族基を示す。)

- [14] 請求項1〜12のいずれかに記載の電解質膜・電極構造体を用いた、燃料電池。
- [15] 請求項13に記載の電解質膜・電極構造体を用いた、燃料電池。
- [16] 炭化水素系固体高分子電解質膜と一対の電極を接合して電解質膜・電極構造体を製造する方法であって、炭化水素系固体高分子電解質膜中に含まれる水分量が、前記炭化水素系固体高分子電解質の最大含水量の10〜70%の範囲にある状態で前記電極とホットプレスによって接合することを特徴とする、電解質膜・電極構造体の製造方法。
- [17] 炭化水素系固体高分子電解質膜を、湿度および／または温度が管理された雰囲気中に保持することによって炭化水素系固体高分子電解質膜に水分を付与することを特徴とする、請求項16に記載の電解質膜・電極構造体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010807

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M8/02, H01M8/10, C08J5/22, C08L71/10, C08G65/40, C08G65/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M8/02, H01M8/10, C08J5/22, H01B1/06, C08L71/10, C08G65/40, C08G65/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 02/25764 A1 (VIRGINIA TECH INTELLECTUAL PROPERTIES, INC.), 28 March, 2002 (28.03.02), Page 8, line 5 to page 9, line 20; page 22, line 17 to page 24, line 6 & US 2002/0091225 A1 & JP 2004-509224 A	1, 14, 15 2 3-13
X Y A	JP 8-20716 A (Hoechst AG.), 23 January, 1996 (23.01.96), Par. Nos. [0006], [0021] to [0026] & EP 688824 A2 & DE 4422158 A1 & US 5834566 A	1, 14, 15 2, 16, 17 3-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 November, 2004 (05.11.04)

Date of mailing of the international search report
22 November, 2004 (22.11.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010807

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2002-524631 A (VICTREX MANUFACTURING LTD.), 06 August, 2002 (06.08.02), Claims 23 to 26; Par. Nos. [0002], [0037], [0083] to [0086]; Fig. 1 & WO 00/15691 A1	1, 14, 15 2 3-13
A	JP 2001-514431 A1 (Foster-Miller, Inc.), 11 September, 2001 (11.09.01), Par. Nos. [0033], [0048], [0049], [0064], [0068], [0090], [0154], [0158]; table 1 & WO 99/10165 A1	3-12
A	JP 2002-502539 A1 (The Research Foundation of the State University of New York), 22 January, 2002 (22.01.02), Page 17, lines 11 to 25; page 19, line 18 to page 20, line 11; page 22, 3rd line from the bottom to page 23, line 11; table 2 & US 5989742 A & WO 97/24777 A1	4
Y	JP 11-67224 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 09 March, 1999 (09.03.99), Claim 6; Par. Nos. [0041], [0042], [0047] (Family: none)	2, 16
Y	JP 11-7969 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 12 January, 1999 (12.01.99), Par. No. [0050] (Family: none)	17
P, A	JP 2004-149779 A (Toyobo Co., Ltd.), 27 May, 2004 (27.05.04), Claims 1 to 10; Par. Nos. [0068], [0069] (Family: none)	11-13
A	JP 7-268114 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 17 October, 1995 (17.10.95), Par. No. [0013] (Family: none)	13
A	JP 1-129023 A (Tosoh Corp.), 22 May, 1989 (22.05.89), Page 2, lower right column, line 6 to page 3, upper left column, line 6 (Family: none)	13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ H01M8/02, H01M8/10, C08J5/22
C08L71/10, C08G65/40, C08G65/48

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ H01M8/02, H01M8/10
C08J5/22, H01B1/06
C08L71/10, C08G65/40, C08G65/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	WO 02/25764 A1 (VIRGINIA TECH INTELLECTUAL PROPERTIES, INC.) 2002.03.28, 第8頁第5行-第9頁第20行, 第22頁第17行-第24頁第6行 & US 2002/0091225 A1 & JP 2004-509224 A	1, 14, 15 2 3-13
X Y A	JP 8-20716 A (ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト) 1996.01.23, 段落0006, 段落0021-0026 EP 688824 A2 & DE 4422158 A1 & US 5834566 A	1, 14, 15 2, 16, 17 3-13

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.11.2004

国際調査報告の発送日

22.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

守安 太郎

4X

9347

電話番号 03-3581-1101 内線 6721

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 2002-524631 A (ビクトレックス マニュファクチャリング リミ テッド) 2002.08.06, 請求項23-26, 段落0002, 段落0037, 段落0083-0086, 図1 & WO 00/15691 A1	1, 14, 15 2 3-13
A	JP 2001-514431 A1 (フオスター・ミラー・インコーポレイテツ ド) 2001.09.11, 段落0033, 段落0048, 段落0049, 段落0064, 段落0068, 段落0090, 段落0154, 段落0158, 表1 & WO 99/10165 A1	3-12
A	JP 2002-502539 A1 (リサーチファウンデーション・オブ・ザ・ス テートユニバーシティ・オブ・ニューヨーク) 2002.01.22, 第17頁第11行-第25行, 第19頁第18行-第20頁第11行, 第22頁下から 第3行-第23頁第11行, 表2 & US 5989742 A & WO 97/24777 A1	4
Y	JP 11-67224 A (旭化成工業株式会社) 1999.03.09, 請求項6, 段落0041, 段落0042, 段落0047 (ファミリーなし)	2, 16
Y	JP 11-7969 A (旭化成工業株式会社) 1999.01.12, 段落0050 (ファミリーなし)	17
PA	JP 2004-149779 A (東洋紡績株式会社) 2004.05.27, 請求項1-10, 段落0068, 段落0069 (ファミリーなし)	11-13
A	JP 7-268114 A (旭硝子株式会社) 1995.10.17, 段落0013 (ファミリーなし)	13
A	JP 1-129023 A (東ソー株式会社) 1989.05.22, 第2頁右下欄第6行-第3頁左上欄第6行 (ファミリーなし)	13